



TAMPEREEN TEKNILLINEN YLIOPISTO  
TAMPERE UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

**LAURA JÄRVELÄINEN**

**JOHTAVAT KOMPOSIITTIMATERIAALIT JA RAPID PROTOTYPING**

Diplomityö

Tarkastajat: professori Jari Hyttinen,  
professori Minna Kellomäki ja Ilmari  
Tamminen

Tarkastajat ja aihe hyväksytty  
Teknisten tieteiden tiedekuntaneu-  
voston kokouksessa 13. elokuuta  
2014

## TIIVISTELMÄ

TAMPEREEN TEKNILLINEN YLIOPISTO

Materiaalitekniikan koulutusohjelma

**JÄRVELÄINEN, LAURA:** Johtavat komposiittimateriaalit ja rapid prototyping

Diplomityö, 73 sivua, 0 liitesivua

Lokakuu 2015

Pääaine: Biomateriaalit

Tarkastajat: professori Jari Hyttinen, professori Minna Kellomäki, Ilmari Tamminen

Avainsanat: Grafeeni, hiilimusta, polyaniliini, polytiofeeni, polypyrroli, poly(3,4-etyleenidioksitiofeeni), polyvinyylialkoholi, rapid prototyping, sähköä johtava polymeeri

Tämän diplomityön tavoitteena oli tutkia sähköä johtavia polymeerejä ja komposiittimateriaaleja, ja löytää bioyhteensopivia johtavia materiaaleja 3D-tulostukseen. Kudosteknologian eräänä pyrkimyksenä on kehittää ärsykeherkkä biomateriaali helposti räätälöityvine ominaisuuksineen. Uudentyyppisillä sähköisesti aktiivisilla biomateriaaleilla, sähköä johtavilla polymeereillä ja komposiiteilla, on lupaavat ominaisuudet tämäntyyppiseksi tavoitemateriaaliksi. Lisäksi työssä tarkasteltiin rapid prototyping -teknologian toimintaperiaatetta, eri menetelmiä sekä tämänhetkisiä sovelluskohteita. Pääpaino on kirjallisuustutkimuksessa, mutta työ sisältää johtavan komposiittimateriaalin valmistukseen liittyvän kokeellisen osan.

Työn kirjalliseen osaan on valittu neljä mielenkiintoista ja eniten tutkittua sähköä johtavaa polymeeriä, polyaniliini, polypyrroli, polytiofeeni ja poly(3,4-etyleenidioksitiofeeni), joita tarkasteltiin lähemmin. Polymeerien sähkönjohtavuus perustuu konjugoituneeseen kaksoissidosrakenteeseen, jonka lisäksi johtavuusominaisuuksia voidaan parantaa seostamalla niitä sopivien molekyylien, yhdisteiden tai epäorgaanisten suolojen kanssa. Tätä seostusprosessia kutsutaan yleisesti doping-prosessiksi. Lisäksi tutkittiin johtavia täyteaineita, joista tarkemmin tässä työssä tarkasteltiin grafeenia ja hiilimustaa.

Kokeellisen työn tavoitteena oli valmistaa sähköä johtavaa polyvinyylialkoholi-hiilimusta-komposiittia, jotta erilaisten valmistusparametrien vaikutusta materiaalin tasalaatuisuuteen voidaan myöhemmin mitata epäsuorasti resistanssin avulla. Johtavana täyteaineena käytettiin hiilimustaa, ja johtavuus määritettiin mittaamalla resistanssi yön yli kuivuneista näytteistä. Mittaukset suoritettiin viidelle peräkkäiselle näytesarjalle, ja näytesarjojen resistanssien keskiarvot vaihtelivat 224,2  $\Omega$  ja 1415,6  $\Omega$  välillä, kaikkien mitattujen näytteiden resistanssin keskiarvon ollessa 653,8  $\Omega$ . Kaikki näytteet siis johtivat, vaikka tuloksissa oli suurta vaihtelua eri näytesarjojen välillä komposiitin valmistusvaiheiden virhelähteiden vuoksi. Menetelmää on siis kehitettävä, jotta voidaan saavuttaa tasalaatuisempia näytesarjoja ja tehdä yksityiskohtaisempia johtopäätöksiä.

## ABSTRACT

TAMPERE UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

Master's Degree Programme in Materials Engineering

**JÄRVELÄINEN, LAURA:** Conductive composite materials and rapid prototyping

Master of Science Thesis, 73 pages, 0 Appendix pages

October 2015

Major: Biomaterials

Examiners: Professor Jari Hyttinen, professor Minna Kellomäki, Ilmari Tamminen

Keywords: Graphene, carbon black, polyaniline, polythiophene, poly(3,4-ethylenedioxythiophene), polyvinylalcohol, rapid prototyping, conducting polymer

The goal of this Master's thesis was to investigate conducting polymers and composites and find biocompatible conductive materials for 3D printing. One aim of tissue engineering is to develop stimulus-responsive biomaterial with easy-to-tailor properties. Novel types of electroactive biomaterials have promising properties for this kind of target material. Furthermore, an overview of the principle of rapid prototyping (RP), different RP methods and current applications is also provided in this thesis. This work has a strong literary work component but it also contains relevant experimental work where it was purpose to produce conductive composite material.

It has been chosen four interesting and most investigated conductive polymers to this work: polyaniline, polypyrrole, polythiophene and poly(3,4-ethylenedioxythiophene). Their conductivity is based on the conjugated double bond structure and their conducting properties can be improved by doping process with the help of suitable molecules, compounds or inorganic salts. The most common doping methods are chemical and electrochemical. In this work it was also investigated conductive filler materials, carbon black and graphene.

The target of the experimental study was produce conductive polyvinyl alcohol-carbon black-composite in order to measure indirectly the affect of different production parameters for the material's homogeneity. The conductive component in the composite was carbon black instead of graphene due to its price and availability. The conductivity was determined by measuring the resistance of dry composite samples. The measurements were performed for five consecutive test series, and the averages of the series varied between 224,2  $\Omega$  and 1415,6  $\Omega$ , when the average of all measured samples was 653,8  $\Omega$ . Results show that all samples were electrically conductive although they presented a big resistance variation due to the high number of error sources while production stages. Due to this, it is not possible to make detailed conclusions using the proposed method. As a future work, the experimental component should be improved, minimizing the number of error sources in order to achieve more solid results among test series.

## ALKUSANAT

Tämä diplomityö on tehty Tampereen teknillisessä yliopistossa elektroniikan ja tietoliikennetekniikan laitoksella. Työn tarkastajina toimivat professori Jari Hyttinen, professori Minna Kellomäki sekä Ilmari Tamminen. Kiitokset professori Hyttiselle ja professori Kellomäelle haasteellisesta aiheesta diplomityölleni, kaikista saamistani ohjeista ja palautteesta, sekä työni tarkastajina toimimisesta. Erityiskiitokseni Ilmari Tammiselle ohjauksesta ja innokkuudesta työtäni kohtaan, sekä kullannarvoisista neuvoista koko diplomityöprosessin aikana. Kannustavat kommentit ja vinkit antoivat arvokasta lisäpuhtia pitkälle kirjoitusprosessille. Lisäksi haluan osoittaa kiitokseni mahdollisuudesta toteuttaa tämän diplomityön kokeellinen osa Tampereen teknillisen yliopiston laboratoriotiloissa. Kiitos siis kaikille siellä työskennelleille avusta ja arvokkaista neuvoista.

Tämän diplomityön myötä päättyy reilu kahdeksan vuotta kestänyt opiskelijaelämäni Tampereella. Tähän päättyy myös yli 20 vuoden mittainen opintieni. Matka on ollut pitkä, mutta sen arvoinen. Opiskelujeni loppuvaiheessa työt ja elämä veivät mennessään, mutta nämäkään ”ylimääräiset” vuodet eivät ole suinkaan menneet hukkaan. Opiskelutoverit, opiskelijatapahtumat, haastavat opintojaksot, yhdeksän kesätyövuotta Fazerilla Lahdessa ja erityisesti työharjoittelu Portugalissa Leirian kaupungissa syksyllä 2013 ovat unohtumattomia hetkiä opiskeluajaltani. Näiden vuosien varrelta kerätyt opit ja kokemukset, suoritettun diplomi-insinööritutkinnon lisäksi, ovat arvokkaita asioita tulevan matkani varrella.

Lopuksi haluan osoittaa erityiskiitokseni rakkaimmilleni. Poikaystävälleni Filipille suurin kiitos kärsivällisyydestäsi ja myötäelämisestä. Eivät sanatakaan riittä kertomaan kuinka kiitollinen sinulle olen saamastani avusta, tuesta ja huolenpidosta tämän pitkän lopputyöprosessin aikana! Lämpimät kiitokset myös ystävilleni ja rakkaalle perheelleni, te olette uskollisesti kannustaneet eteenpäin, ja vankkumattomasti tukeneet minua pitkän opintourani eri vaiheissa, myös silloin, kun usko itseeni on ollut hieman koetuksella. Sydämellinen kiitos myös ystävälleni Leenalle mahdollisuudesta majoittua luoksesi Tampereelle kokeellisen työn suorittamisen ajaksi, sekä kaikista näistä yhteisistä opiskeluvuosista TTY:llä. Te kaikki teitte opiskelujeni suorittamisesta mahdollista, ja olenkin siitä paitsi kiitollinen, niin myös erityisen onnellinen.

*”Merkittäviä ihmisistä tulee silloin, kun he ajattelevat kykenevänsä tekemään asioita. Kun uskoo itseensä, on löytänyt menestyksen ensimmäisen salaisuuden.”*

-Norman Vincent Peale

Lahdessa 20.10.2015

Laura Järveläinen

# SISÄLLYS

1	Johdanto.....	1
2	Polymeerimateriaalien sähköjohtavuus.....	3
2.1	Polymeerit yleisesti .....	3
2.2	Polymeerin konjugoitunut kaksoissidosrakenne .....	4
2.3	Doping-prosessi .....	5
2.4	Kemiallinen syntetisointi .....	7
2.4.1	Polypyrrolin kemiallinen polymeraatio .....	7
2.5	Elektrokemiallinen syntetisointi .....	9
2.5.1	Polypyrrolin elektrokemiallinen polymeraatio .....	11
2.6	Sähkökemiallisesti aktiivisten polymeerien luokittelu.....	13
3	Johtavat polymeeri- ja komposiittimateriaalit.....	14
3.1	Johtavat polymeerit .....	14
3.1.1	Polyaniliini.....	14
3.1.1.1	Polyaniliinin rakenne .....	15
3.1.2	Polypyrroli .....	17
3.1.2.1	Polypyrrolin rakenne .....	17
3.1.3	Polytiofeeni.....	17
3.1.3.1	Polytiofeenin rakenne .....	18
3.1.4	Poly(3,4-etyleenidioksitefeeni) .....	19
3.1.4.1	Poly(3,4-etyleenidioksitefeenin) rakenne.....	19
3.1.5	Johtavien polymeerien käyttö biosensoreissa .....	20
3.2	Johtavat polymeerit ja niiden modifiointi kudosteknologian sovelluksiin .....	20
3.3	Johtavat polymeerikomposiitit .....	23
3.3.1	Polyaniliinipohjaiset komposiittimateriaalit .....	23
3.3.2	Polypyrrolipohjaiset komposiittimateriaalit .....	24
3.3.3	Poly(3,4-etyleenidioksitefeeni) -pohjaiset komposiittimateriaalit ...	25
3.4	Täyteaineet .....	25
3.4.1	Grafeeni .....	26
3.4.1.1	Grafeenioksidi .....	26
3.4.1.2	Käyttö ja sovelluskohteet .....	27
3.4.2	Hiilimusta.....	29
3.4.2.1	Rakenne ja ominaisuudet.....	29
3.4.2.2	Käyttö ja sovelluskohteet .....	29
4	Rapid Prototyping .....	30
4.1	Rapid prototypingin toimintaperiaate .....	30
4.1.1	Tietokoneavusteisesta suunnitelmasta tuotteeksi.....	31
4.2	Rapid prototyping -tekniikat .....	33

4.2.1	Kolmiulotteinen tulostus.....	33
4.2.1.1	Uusi MultiFab-tulostin.....	34
4.2.2	Stereolitografia.....	34
4.2.3	Valikoiva lasersintraus.....	36
4.2.4	Valikoiva maskisintraus.....	37
4.2.5	Sulakerrostamismenetelmä.....	38
4.2.6	Kappaleen laminointi-menetelmä.....	40
4.3	Rapid prototyping -teknologiassa sovelletut materiaalit.....	41
4.3.1	Johtavan komposiittimateriaalin 3D-tulostus.....	43
4.4	Rapid prototyping -teknologia biolääketieteessä.....	45
5	Kokeellisen osion tehtävän määrittely.....	47
6	Materiaalit ja menetelmät.....	48
6.1	Materiaalit.....	48
6.1.1	Alkaalinen boraattiliuos.....	48
6.1.2	Hiilimusta.....	48
6.1.3	Polyvinyylialkoholi.....	49
6.2	Menetelmät.....	49
6.2.1	Alkaalisen boraattiliuoksen valmistaminen.....	50
6.2.2	Polyvinyylialkoholiliuoksen valmistaminen.....	50
6.2.3	Polyvinyylialkoholi-hiili-suspension valmistaminen.....	50
6.2.4	Suspension homogenisointi.....	51
6.2.5	Polyvinyylialkoholi-hiili-suspension geeliyttäminen.....	52
6.2.6	Resistanssin mittaus.....	53
6.2.7	Hiilen aggregaatio.....	54
6.3	Pitoisuuksien optimointi.....	54
6.3.1	Polyvinyylialkoholiliuoksen pitoisuus.....	55
6.3.2	Polyvinyylialkoholi-hiili-suspension hiilen määrä.....	56
7	Tulosten tarkastelu.....	57
7.1	Resistanssin mittaus.....	57
7.2	Hiilen aggregaatio.....	60
7.3	Virhelähteiden analysointi.....	61
8	Yhteenveto.....	63
	Lähteet.....	66

## KUVALUETTELO

<b>Kuva 1.</b> Konjugoitunut pääketjun rakenne .....	4
<b>Kuva 2.</b> Doping-menetelmät ja tärkeimmät sovelluskohteet .....	5
<b>Kuva 3.</b> PA:n kemiallinen doping-prosessi.....	6
<b>Kuva 4.</b> Pt:n elektrokemiallinen doping-prosessi.....	6
<b>Kuva 5.</b> Pyrrolimonomeerin hapettuminen radikaalikationiksi.....	8
<b>Kuva 6.</b> Radikaalikationien yhteenliittyminen ja bipyrronin muodostuminen .....	8
<b>Kuva 7.</b> Dimeerisen radikaalikationin liittyminen neutraaliin monomeeriin.....	8
<b>Kuva 8.</b> Elektrokemiallisen synteessin toimintaperiaate.....	10
<b>Kuva 9.</b> Elektrokemiallinen polymeraatiomekanismi PPy:lle .....	11
<b>Kuva 10.</b> PANI:n rakenne, jossa pelkistetyt ja hapetetut toist. yksiköt vuorottelevat ....	15
<b>Kuva 11.</b> A) Täysin pelkistetty leukoemeraldiini ( $y = 1$ ), B) Osittain hapetettu emeraldiini ( $y = 0,5$ ) ja C) Täysin hapetettu pernigraniliini ( $y = 0$ ).....	16
<b>Kuva 12.</b> Emeraldiini-emäksen imiinityypiatomien täydellinen protonoituminen hyaluronihapon avulla; 1M vetykloridiliuoksessa .....	16
<b>Kuva 13.</b> PPy:n rakenne .....	17
<b>Kuva 14.</b> Pt:n rakenne .....	18
<b>Kuva 15.</b> Biohajoavan ja johtavan pyrroli-tiofeeni-pyrroli -oligomeerin rakenne .....	18
<b>Kuva 16.</b> PEDOT:n rakenne .....	19
<b>Kuva 17.</b> Kaavioesitys yksinkertaistetun biosensorin toiminnasta.....	20
<b>Kuva 18.</b> Johtavien polymeerien modifiointi kudosteknologian sovelluksiin .....	22
<b>Kuva 19.</b> Hiiliatomien heksagonaalinen järjestäytyminen grafeenissa.....	26
<b>Kuva 20.</b> Grafeenin ja -johdannaisien biofunktionalisointi .....	27
<b>Kuva 21.</b> Rapid prototyping -tekniikan kaaviokuva.....	31
<b>Kuva 22.</b> Lisäävän valmistustekniikan kahdeksan eri vaihetta .....	32
<b>Kuva 23.</b> Yleiskatsaus materiaalia lisäävistä valmistusmenetelmistä .....	33
<b>Kuva 24.</b> A) suora/laser kovettamismenetelmä (haudekonfiguraatio), B) heijastumiseen perustuva kovettamismenetelmä (kerroskonfiguraatio).....	36
<b>Kuva 25.</b> DSC-käyrä PA12 sulamiselle ja kiteytymiselle. $T_{pm}$ on polymeerin sulamislämpötila ja $T_{pc}$ on sen kiteytymislämpötila.....	37
<b>Kuva 26.</b> Kaaviokuva valikoivasta maskisyntraus -prosessista .....	38
<b>Kuva 27.</b> Kaaviokuva Fused Deposition Modeling -menetelmästä.....	39
<b>Kuva 28.</b> LOM-prosessi.....	40
<b>Kuva 29.</b> Kaaviokuva perkolaatioilmiöstä. Y-akselilla resistiivisyys (huonelämpötilassa) ja x-akselilla johtavan täyteaineen määrä polymeerikomposiitissa .....	44
<b>Kuva 30.</b> Kaaviokuva biolääketieteellisestä RP-tekniologiasta .....	45
<b>Kuva 31.</b> 3D-piirron perusperiaate .....	46
<b>Kuva 32.</b> Boorihapon ( $H_3BO_3$ ) rakennekaava .....	48
<b>Kuva 33.</b> PVA-monomeerin rakenne .....	49
<b>Kuva 34.</b> PVA-liuoksen valmistaminen.....	50
<b>Kuva 35.</b> PVA-hiili-suspensio ennen esisekoitusta ja sen jälkeen .....	51

<b>Kuva 36.</b> PVA-hiili-suspension homogenisointi Ultra Turrax T25-sekoittimella.....	52
<b>Kuva 37.</b> A kuvassa geelit annostelun jälkeen, ja <b>B</b> kuvassa yläpaperien ja -ritilän sulkemisen jälkeen.....	53
<b>Kuva 38.</b> A kuvassa näytteiden esivalmistelut resistanssin mittausta varten ja <b>B</b> kuvassa mittausvalmis näytesarja.....	54
<b>Kuva 39.</b> Näytesarjojen resistanssien keskiarvot .....	60
<b>Kuva 40.</b> Näyte hajonnut .....	62
<b>Kuva 41.</b> Ensimmäisessä näytteessä hopealakka valunut .....	62



## TAULUKKOLUETTELO

<i>Taulukko 1. Yleisimpien johtavien polymeerien maksimijohtav. ja doping-tyyppi.....</i>	<i>7</i>
<i>Taulukko 2. Yhteenvedo elektrokemiallisen- ja kemiallisen -syntetisointimenetelmän eduista ja haitoista.....</i>	<i>12</i>
<i>Taulukko 3. Grafeeni ja grafeenioksidi bioteknologian sovelluksissa.....</i>	<i>28</i>
<i>Taulukko 4. Yhteenvedo RP-menetelmistä ja tärkeimmistä ominaisuuksista.....</i>	<i>42</i>
<i>Taulukko 5. Koesarjan optimiarvot .....</i>	<i>55</i>
<i>Taulukko 6. Resistanssin arvot ensimmäiselle näytesarjalle.....</i>	<i>58</i>
<i>Taulukko 7. Resistanssin arvot toiselle näytesarjalle .....</i>	<i>58</i>
<i>Taulukko 8. Resistanssin arvot kolmannelle näytesarjalle.....</i>	<i>59</i>
<i>Taulukko 9. Resistanssin arvot neljännelle näytesarjalle.....</i>	<i>59</i>
<i>Taulukko 10. Resistanssin arvot viidennelle näytesarjalle .....</i>	<i>60</i>

## TERMIT JA NIIDEN MÄÄRITELMÄT

bioresorboituva	Esimerkiksi materiaali, joka on suunniteltu hajoamaan eli resorboitumaan elimistön biologisissa olosuhteissa.
dimeeri	Dimeeriksi kutsutaan yhdistettä, jossa on kaksi identtistä tai samankaltaista molekyyliä. Kaksi monomeeriä on liittyneinä toisiinsa sidoksella.
grafeeni	Grafeeni on hiilen allotrooppinen muoto, jonka yksikerroksisen rakenteen muodostaa toisiinsa sitoutuneet $sp^2$ -hybridisoituneet hiiliatomit.
hartsi	Hartsilla tarkoitetaan liimaa tai polymeeriseosta, josta kovettamalla saadaan muovia.
hiilimusta	Hiili-, lamppu-, nokimusta tai kimrööki on hienojakoista puhdasta hiiltä, jota käytetään väriaineena sekä sähkönjohteena teknologisissa sovelluksissa.
johtava polymeeri	Johtavassa polymeerissä sähkönjohtaminen perustuu varauksen siirtymiseen ketjussa tai ketjusta toiseen, ts. jostain kohtaa polymeeriketjua poistuu elektroni, ja täten syntyneeseen positiiviseen kohtaan siirtyy elektroni jostain toisaalta.
konjugoitunut polymeeri	Polymeeriketju sisältää vuorotellen yksöis- ja kaksoissidoksia.
kopolymeeri	Kun polymeeri muodostuu useammista erilaisista monomeereistä, kutsutaan sitä seka- eli kopolymeeriksi.
monomeeri	Monomeeri on polymeerin toistuva molekyyliyksikkö.
PANI	Polyaniliini
PEDOT	Poly(3,4-etyleenidioksidiofeeni)
polymeeri	Polymeeri on sekä luonnossa esiintyvä että synteettisesti valmistettava suurimolekyylinen yhdiste. Sana tulee kreikan kielestä, jossa ”poly” tarkoittaa monta ja ”meeri” osaa. Po-

lymeeri syntyy monomeerien liittyessä toisiinsa polyme-  
rointireaktiossa.

polymeraatio	Monomeerien liittyessä toisiinsa muodostuu polymeeri. Tämä liittymisreaktio eli polymeroituminen tapahtuu usein kaksoissidoksen tai reaktiivisten ryhmien välityksellä.
PVA	Polyvinyylialkoholi
PPy	Polypyrroli
Pt	Polytiofeeni
Rapid prototyping	Rapid prototyping eli pikavalmistus koostuu erilaisista tek- nologioista, joissa CAD-aineiston avulla valmistetaan kap- paleita materiaalia lisäävillä valmistusmenetelmillä.
skaffoldi	Skaffoldi on kudosteknologinen väliaikainen tukirakenne soluille, joka edistää solujen kasvua ja erilaistumista sekä uuden kudoksen muodostumista. Skaffoldin tulee täyttää useita ominaisuusvaatimuksia mukaan lukien bioyhteenso- pivuus- ja biohajoavuusominaisuudet.

# 1 JOHDANTO

Ensimmäinen johtava polymeeri, polyasetyleeni (PA), löydettiin 1970-luvulla. Vuonna 2000 kolme tiedemiestä palkittiin kemian Nobelilla johtavien polymeerin kehityksen ansiosta. [1] Johtavilla polymeereillä on monia lukuisia hyviä ominaisuuksia ja laaja-alaiset sovelluskohteet. Elektroaktiiviset biomateriaalit ovat osa uuden sukupolven älykkäitä biomateriaaleja, jotka tekevät mahdolliseksi sähköisen, elektrokemiallisen tai elektromekaanisen ärsykkeen toimittamisen soluille.

Kudosteknologian eräänä tavoitteena on kehittää ärsykeherkkiä elektroaktiivisia biomateriaaleja räätälöityvine ominaisuuksineen. Johtavia polymeerejä on käytössä polttokennoissa, tietokoneiden näytöissä ja mikrokirurgisissa työvälineissä, mutta nämä polymeerit ovat lupaavia materiaaleja myös biosensori-, hermoimplantti-, lääkkeen luovutus- ja kudosteknologisiin skaffoldisovelluksiin. Sähköinen ärsyke vaikuttaa esimerkiksi hermokudoksen uusiutumisprosessiin, ja johtavia polymeerejä on mahdollista kontrolloida hermosoluviljelmän ulkopuolelta sähköisen ärsykkeen avulla. [2] Tämän työn kirjallisen osan tavoitteena oli tutkia yleisimpiä sähköä johtavia polymeeri- ja komposiittimateriaaleja, sekä rapid prototyping -teknologiaa (RP-teknologiaa) ja sen hyödyntämistä johtavan komposiittimateriaalin tulostuksessa.

Itseisjohtavilla polymeereillä sähkönjohtavuus, jota tarkastellaan luvussa kaksi, perustuu konjugoituneeseen kaksoissidosrakenteeseen [2], jonka lisäksi johtavuusominaisuuksia voidaan parantaa seostamalla polymeerejä sopivien seosaineiden kanssa hapetus- tai pelkistysreaktioiden avulla. Tätä seostamismenetelmää kutsutaan doping-prosessiksi. Seostettavat aineet eli dopantit voivat olla joko neutraaleja molekyyliä ja yhdistettä, tai epäorgaanisia suoloja, joilla on taipumus muodostaa ioneja. [3]

Tätä työtä pohjustamaan valittiin neljä eniten tutkittua johtavaa polymeeriä, polyaniliini (PANI), polypyrroli (PPy), polytiofeeni (Pt) ja poly(3,4-etyleenidioksitefeeni) (PEDOT), joiden rakenteita ja tärkeimpiä ominaisuuksia tarkastellaan luvussa 3. [2] Näitä monipuolisia polymeerejä voidaan prosessoida yksin, hydrogeeleiksi, komposiiteiksi tai sähkökehruun avulla mikrokuiduiksi. Niiden bioyhteensopivuus ja biohajoavuus -ominaisuudet ovat säädeltävissä, ja niiden fysikaaliset ominaisuudet voidaan optimoida sovelluskohteen mukaan sitomalla niihin esimerkiksi biologisesti tärkeitä molekyyliä. [2] Yksittäisten johtavien polymeerien puutteita voidaan täydentää yhdistämällä niitä toisen polymeerin kanssa komposiittimateriaaleiksi, tai johtamattomia polymeerejä johtavien täyteaineiden kanssa, jolloin molempien lähtömateriaalien hyvät ominaisuudet saadaan yhdistettyä.

Johtavista täyteaineista tässä työssä tarkastellaan käytännön tasolla hiilimustaa sen saatavuuden ja hyvien ominaisuuksiensa ansiosta, sekä grafeenia teoreettisesti,

poikkeuksellisten johtavuusominaisuuksiensa ansiosta. Grafeeni löydettiin vuonna 2004, ja sen eristävät tutkijat palkittiin fysiikan Nobelistilla vuonna 2010 [4]. Sen yksi tärkeimmistä muodoista on grafeenioksidi (GO), mutta tällainen täydellisesti hapetettu grafeeni ei johda sähköä. Grafeenin muuntamista GO:ksi käytetään niin sanottuna työkaluna, jotta grafeenia voidaan esimerkiksi prosessoida, liuottaa ja konjugoida edelleen. Lähtökohtaisesti puhdas grafeeni on sähköjohtavuusominaisuuksiltaan paras mahdollinen vaihtoehto. Tämän vuoksi GO:a pelkistetään grafeenin kaltaiseksi rGO:ksi, jotta johtavuusominaisuudet saadaan palautettua. [5]

Työn kirjallisen osan lopussa, luvussa neljä, on katsaus RP-teknologiaan ja sen tärkeimpiin menetelmiin. Niitä ovat kolmiulotteinen tulostus, stereolitografia, valikoiva lasersintraus, valikoiva maskisintraus, sulakerrostamismenetelmä sekä kappaleen laminointimenetelmä. [6] Jokaisen menetelmän yhteyteen on liitetty havainnollistava kuva teoriaosuuden tueksi.

Työn loppuosa, luvut viisi, kuusi ja seitsemän, koostuu kokeellisesta osiosta. Kokeellisessa työssä valmistettiin sähköä johtava polyvinyylialkoholi-hiilimusta-komposiittimateriaali, jonka avulla tutkittiin sekoituksen parametrien vaikutuksia hiilipartikkeleiden aggregoitumiseen ja sitä kautta lopputuloksiin. Partikkelien aggregaatiolla tarkoitetaan ryhmittymien muodostumista kolloidisessa suspensiossa. Kolloidissa hiukkaset ovat niin hienojakoisia, että seos ei ole täysin heterogeeninen, mutta hiukkaskoko on suurempi kuin homogeenisen seoksen molekyylitason hiukkasilla. Kolloidinen liuos koostuu kahdesta eri faasista, jossa dispergoituneen faasin pienet hiukkaset ovat tasaisesti jakautuneet jatkuvaan faasiin. Tässä koesarjassa nesteinä eli jatkuvan kantajafaasin roolissa toimii polyvinyylialkoholi (PVA), ja kiinteänä dispergoituneessa faasissa on hiilimusta.

## 2 POLYMEERIMATERIAALIEN SÄHKÖNJOHTAVUUS

Polymeerin konjugoitunut kaksoissidosrakenne on johtavuuden perusedellytys (alaluku 2.2). Kaksoissidos pyrkii muuttumaan yksöissidokseksi luovuttamalla elektronin sidoksestaan pois, jolloin poistokohtaan syntyy positiivinen varaus. Jostain muualta ketjusta siirtyy elektroni edellisessä vaiheessa muodostuneeseen positiiviseen kohtaan. Näin varaus pääsee kulkemaan polymeeriketjussa, sekä siirtymään kokonaan toiseen ketjuun. Varauksen hyppimisen vuoksi sähkönjohtokyky ei yllä metallien tasolle. [1] Sähkönjohtavuuden taustalla vaikuttavia hapetus- ja pelkistysreaktioita on tarkemmin käsitelty alaluvussa 2.3.

### 2.1 Polymeerit yleisesti

Polymeerien merkitys teknisissä sovelluksissa kasvaa jatkuvasti, sillä ne soveltuvat moniin käyttökohteisiin laaja-alaisten ominaisuuksiensa ansiosta. Polymeerillä tarkoitetaan sekä luonnonpolymeerejä että synteettisesti valmistettuja suurimolekyylisiä yhdisteitä. Polymeeri koostuu toisiinsa kemiallisilla sidoksilla liittyvistä monomeereista. Monomeerien yhteenliittymisen eli polymeroitumisen tapahtuu useimmiten monomeerimolekyylin kaksoissidoksen tai reaktiivisten ryhmien välityksellä. Synteettisten polymeerien polymerointimekanismit voidaan jakaa kahteen päätyyppiin; askel- ja ketjupolymerointiin. Homopolymeeri muodostuu vain yhdestä monomeerilaadusta, kun taas seka- eli kopolymeeri useammasta erilaisesta polymeeristä. Kopolymeerin rakenne vaihtelee monomeerien sijainnin mukaan (vuorotteleva, satunnainen, lohko- tai oksaskopolymeeri). [7]

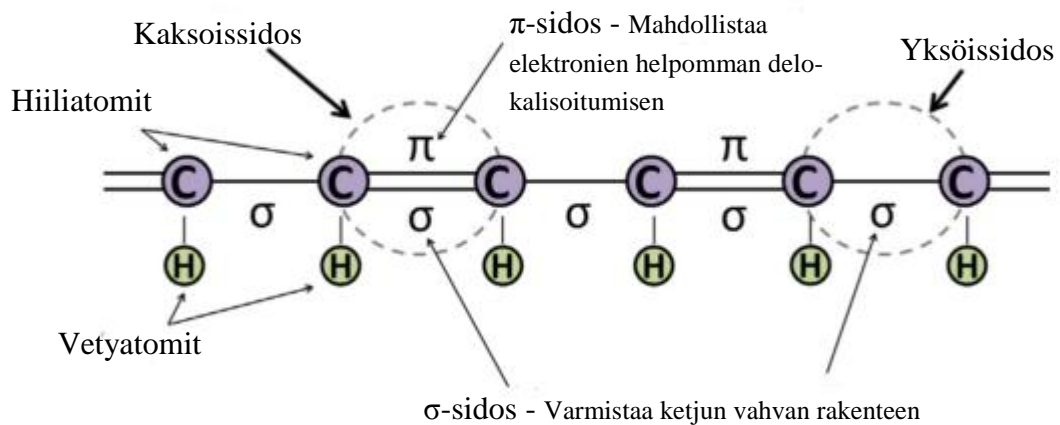
Polymeerimolekyyleillä on erilaisia avaruusrakenteita, kuten lineaarinen amorfinen rakenne, lineaarinen osittain kiteinen rakenne, haaraunut amorfinen rakenne, lievästi verkottunut, voimakkaasti verkottunut ja lineaarinen tikapuupolymeeri. Lineaariset tai haarauneet polymeerirakenteet ovat termoplastisia eli kestopuoveja, kun taas keramuvit koostuvat verkottuneista polymeereistä. Elastomeerit puolestaan ovat lineaarisia ristosilloittuneita rakenteita. [7]

Suurin osa polymeerimateriaaleista on sähköisesti eristäviä materiaaleja. Useat sovellukset, esimerkiksi antistaattiset tai puolijohdesovellukset, vaativat sähkönjohtavuusominaisuuksia tietyissä määrissä. Vaikka itseisjohtavat polymeerit, kuten PANI, tarjoaisivat halutun johtavuuden, mahdollisia sovelluskohteita rajoittavat puutteet fysiikkalisissa ominaisuuksissa tai polymeerin korkeat kustannukset. Johtavat polymeerikomposiitit (luku 3.3) tarjoavat taloudellisen vaihtoehdon johtavien komposiittimateri-

aalien valmistukselle, sekä yhdistävät sekä johtavien partikkeleiden sekä polymeerien hyvät ominaisuudet. [8]

## 2.2 Polymeerin konjugoitunut kaksoissidosrakenne

Sähköä johtavien polymeerin johtavuus perustuu elektronien liikkumiseen ketjussa ja ketjusta toiseen. Kuten kuvasta 1 nähdään, ketju muodostuu vuorottelevista yksöis- ja kaksoissidoksista. Kaksoissidos pyrkii muuttumaan yksittäissidokseksi luovuttamalla elektronin pois sidoksestaan, ja yksöissidos puolestaan vastaanottamaan kaksoissidoksesta lähteneitä elektroneja. Molemmilla sidostyypeillä on kemiallisesti vahva, lokalisoitu  $\sigma$ -sidoks, joka varmistaa ketjun vahvan rakenteen. Kaksoissidokset sisältävät myös heikompia  $\pi$ -sidoksia, jotka mahdollistavat elektronien helpomman delokalisoitumisen ja liikkumisen atomien välillä osittain päällekkäin olevien p-orbitaaliensa ansiosta. Delokalisoituneet elektronit eivät kuulu yksittäiselle atomille, vaan suuremmalle atomiryhmälle. [2]



**Kuva 1.** Konjugoitunut pääketjun rakenne. Johdettu lähteestä [2].

Konjugoituneiden polymeerien sähköinen konfiguraatio on erilainen kuin tyydyttyneillä polymeereillä, joilla kaikki neljä hiilen valenssielektronia on käytössä kovalenttisissa sidoksissa. Konjugoituneilla polymeereillä kemiallinen sitoutuminen johtaa yhden parittoman elektronin ( $\pi$ -elektronin) muodostumiseen hiiliatomissa. Lisäksi  $\pi$ -vyöllä, jossa hiiliorbitaalit ovat  $sp^2p_z$ -muodossa, ja jossa pääketjun peräkkäiset hiiliatomit ovat osittain toistensa päällä, tapahtuu elektronin delokalisoituminen. [9]

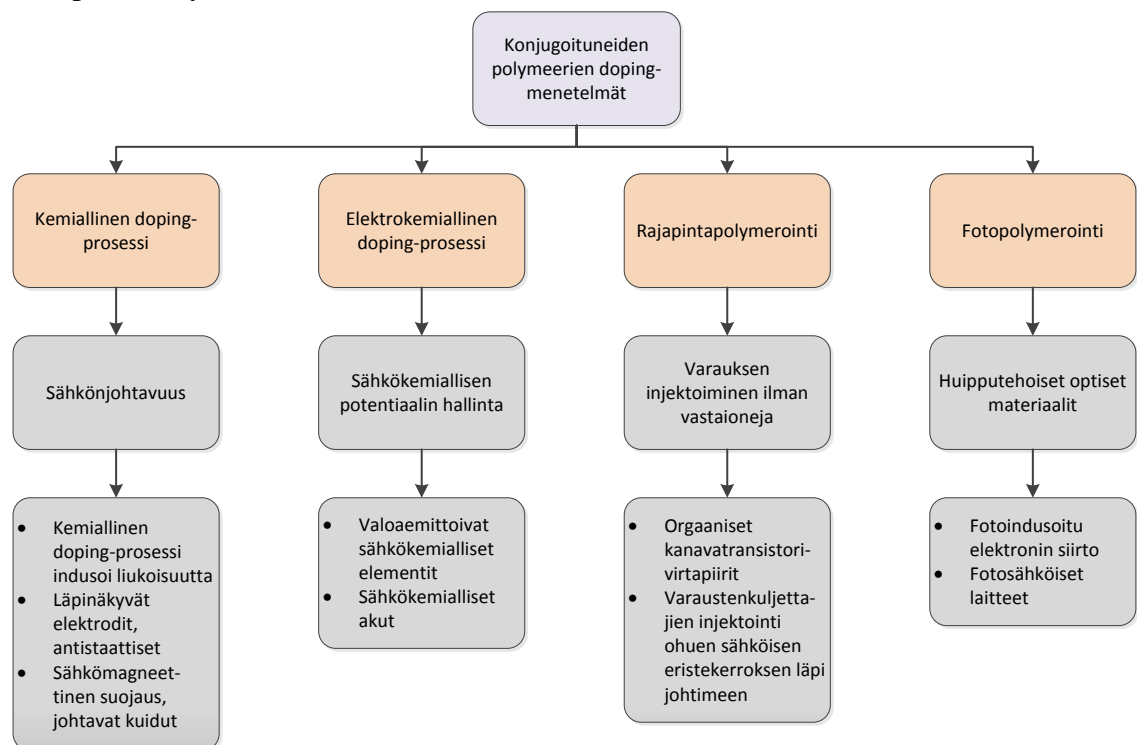
Johtavien polymeerien sähköistä rakennetta kuvataan ketjusymmetrian avulla, atomien määrällä ja millaisia atomeja toistuva yksikkö sisältää. Tämän avulla pystytään analysoimaan polymeerien puolijohteiden tai jopa metallien kaltaisia ominaisuuksia. [9]

Konjugoituneiden polymeerien klassisin esimerkki on PA  $(-CH)_n$ , jossa kukin hiiliatomi on  $\sigma$ -sitoutunut vain kahteen naapurihiileen, ja yksi vetyatomi kuhunkin hiileen. PA:n rakenne on dimerisoitunut  $(-CH=CH)_n$ . Näin ollen  $\pi$ -vyö on jakautunut  $\pi$ - ja  $\pi^*$ -vöiksi. Koska kukin elektronivyö voi sisältää kaksi elektronia atomia kohti (spin),  $\pi$ -vyö on täysi ja  $\pi^*$ -vyö tyhjä. Energiaero korkeimman miehitetyn tilan eli  $\pi$ -vyön ja

matalimman miehittämättömän tilan eli  $\pi^*$ -vyön välillä on  $\pi$ - $\pi^*$ :n muodostama energia-rako ( $E_g$ ). Ja koska osittain täytettyjä vöitä ei ole, konjugoituneet polymeerit ovat tyypillisesti puolijohteita. Energiarakojen kontrolloimisesta molekyyllitasoa muotoilemalla on muodostunut uudeksi haasteeksi synteettiselle kemialle, koska  $E_g$  on riippuvainen ainoastaan toistuvan yksikön molekyyllirakenteesta. [9] Seuraava alaluku 2.3 esittelee doping-prosessin, jonka avulla voidaan hallita konjugoituneiden polymeerien johtavuusominaisuuksia.

## 2.3 Doping-prosessi

Seuraava kaaviokuva 2 esittää, miten doping-prosessi voidaan jakaa neljään erilaiseen menetelmään, ja millaisia sovelluskohteita kullakin menetelmällä voidaan saavuttaa. Näistä kemialliset ja elektrokemialliset doping-prosessit ovat yleisimpiä, ja rajapintasekä fotopolymerointi vähemmän tutkittuja ja harvinaisempia. Kemiallisen ja elektrokemiallisen dopingin tapauksessa aikaansaatu sähkönjohtavuus on pysyvä ilmiö, ellei varauksenkuljettajia kompensoida tai poisteta doping-prosessin vastareaktiolla. Valovirityksen eli fotoeksitaation tapauksessa johtavuus on tilapäistä ja kestää kunnes viritys joko keskeytetään, tai vaimenee itsestään perustilaansa. Varauksen injektioimisen tapauksessa elektronit pysyvät  $\pi^*$ -vyöllä ja/tai elektroniaukot  $\pi$ -vyöllä niin kauan kun jännitettä pidetään yllä. [9]



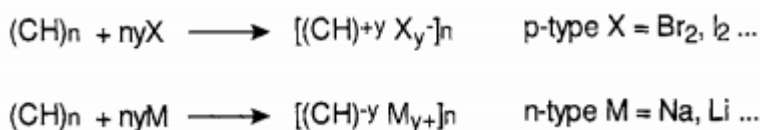
**Kuva 2.** Doping-menetelmät ja tärkeimmät sovelluskohteet. Johdettu lähteestä [9].

Johtamattomalla polymeerillä elektronit eivät pääse kulkemaan vapaasti ketjua pitkin. Johtavuuden perusedellytyksenä on konjugoitunut kaksoissidosrakenne (luku 2.2), jossa varaus pääsee liikkumaan vapaasti. Liikkuvien varaustenkuljettajien avul-

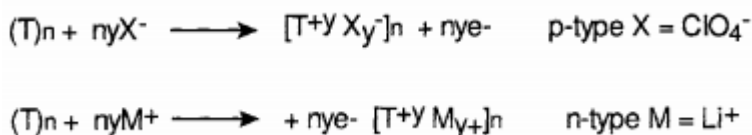


la voidaan parantaa konjugoituneiden polymeerien sähkönjohtavuusominaisuuksia entisestään. Tämä tapahtuu tyypillisesti seostusprosessin avulla hapetus- tai pelkistysreaktioiden välityksellä. Kyseistä seostusprosessia kutsutaan yleisesti doping-prosessiksi. Seostusmenetelmässä sähköä johtavat polymeerit syntetisoidaan douppaamalla heikosti sähköä johtava (johtavuus välillä  $10^{-10}$ - $10^{-15}$  S\*cm<sup>-1</sup>) orgaaninen puolijohdepolymeeri sopivan seosaineen tai -molekyylin kanssa. Pienten kemiallisten aineiden epästoikiometrisen määrän hallittu lisääminen parantaa polymeerin magneettisia, sähköisiä, optisia ja rakenteellisia ominaisuuksia merkittävästi. [3]

Doping-prosessia voidaan merkitä p- tai n-kirjaimella riippuen siitä, onko polymeeriketjuun lisätty varaus positiivinen (p) vai negatiivinen (n). Kuvassa 3 doping-prosessi on esitetty PA:lle ja kuvassa 4 Pt:lle. Kuvissa y esittää dopantin ja toistuvan polymeeriyksikön välistä suhdetta (doping-taso), ja n kuvaa polymeroitumisastetta. Dopantit voivat olla neutraaleja molekyylejä ja yhdisteitä, tai epäorgaanisia suoloja, jotka muodostavat helposti ioneja. Eniten käytettyjä elektronin vastaanottajia tai luovuttajia, mukaan lukien sekä vahvat että heikot aineet, ovat arseenipentafluoridi (AsF<sub>5</sub>), jodi (I<sub>2</sub>), bromi (Br<sub>2</sub>), booritrifluoridi (BF<sub>3</sub>), vetyfluoridi (HF), klooririkkihappo (HClO<sub>3</sub>), litium (Li), natrium (Na) ja kalium (K). Nämä hapetus-pelkistysreaktiot ( $\pi$ -doping) ovat vastuussa sekä materiaalin sähkönjohtavuudesta että sen elektrokemiallisesta ja elektrokromisista ominaisuuksista. [3]



**Kuva 3.** PA:n kemiallinen doping-prosessi [3].



**Kuva 4.** Pt:n elektrokemiallinen doping-prosessi [3].

Doping-prosessissa konjugoitunut polymeeri altistetaan suoraan varauksenkuljettaja-aineelle neste- tai kaasufaasissa tai elektrokemiallisen hapetus- tai pelkistysreaktion avulla. Joissain tapauksissa dopantti voi käsittää jopa 50 % johtavan polymeerirakenteen loppupainosta. Näin ollen systeemi olisi asianmukaisempaa kuvata johtavana varauksenkuljetuskompleksina kuin polymeerin seostamisena. Säättämällä seostusastetta, sähkönjohtavuus voi olla mitä tahansa seostamattoman (puolijohteen) ja täysin seostetun (johtavan) polymeerin johtavuuksien väliltä. [3]

Yleisesti ottaen sähköä johtavien polymeerien doping-prosessi tuottaa alkupestä polymeeriä, jolla polymeeriketju on joko hyvin vähän vaurioitunut tai vaurioitumaton. Reversiibeliys eli kyky vaihdella varautuneen ja neutraalin tilan välillä on yksi

näiden materiaalien tärkeimmistä ominaisuuksista. Johtavien polymeerien sovellusten, esimerkiksi ladattavien paristojen toimintaperiaate perustuu tähän ominaisuuteen. [3] Seuraavassa taulukossa (taulukko 1) on maksimijohtavuudet ja doping-tyypit yleisimmille johtaville polymeereille.

**Taulukko 1.** Yleisimpien johtavien polymeerien maksimijohtavuuksia ja doping-tyyppi. Johdettu lähteestä [10].

Johtava polymeeri	Johtavuus (S/cm)	Doping-tyyppi (n/p)
PA	200-1000	n, p
Polyparafenyleeni (PPP)	500	n, p
Polyparafenyleenisulfidi (PPS)	3-300	p
Polyparavinyyleeni (PPV)	1-1000	p
PPy	40-200	p
Pt	10-100	p
PANI	5	n, p

## 2.4 Kemiaallinen syntetisointi

Polymeerit on mahdollista syntetisoida kemiallisesti siten, että konjugoitunut polymeeri altistetaan suoraan polymeraation käynnistäville aineille sekä dopanteille neste- tai kaasufaasissa. [3] Monomeeriliuos sekoitetaan hapettavan tekijän kanssa. Esimerkiksi PPy:n tapauksessa aluksi pyrroli hapetetaan kationiradikaalin avulla, jolloin pyrroli hapettuu ja deprotonoituu. Syntyy dimeeri, jonka jälkeen dimeeri yhdistyy uuden neutraalin monomeerin kanssa muodostaen trimeerin. Reaktio jatkuu ja ketju kasvaa monomeeriri monomeeriltä. PANI ja Pt reagoivat samalla tavalla kuin edellä mainittu PPy. [2]

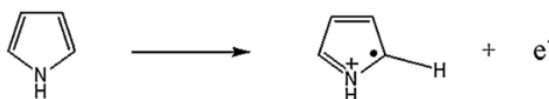
Kemiaallinen syntetisointiprosessi tuottaa jauhetta tai ohuita polymeerikalvoja jopa bulkkituotannon tasolla. Tämä mahdollistaa kaupallisten sovellusten valmistamisen. Kemiaallisen polymeraation etuna on lisäksi se, että sitä voidaan hyödyntää kaikkien johtavien polymeerityyppien valmistamiseen, vaikka johtavuusominaisuudet ovat heikommat kuin vastaavilla elektrokemiallisesti syntetisoiduilla polymeereillä. Valmistetun polymeerin johtavuusominaisuuksiin vaikuttaa myös käytetty liuotin, reaktioaika, lämpötila, sekoitusnopeus ja muut prosessin parametrit. Tämä vaikeuttaa hieman prosessin toistettavuutta. [2] Seuraava alaluvussa 2.4.1 havainnollistavana esimerkkinä PPy:n kemiaallinen polymeraatioreaktio.

### 2.4.1 Polypyrrolin kemiaallinen polymeraatio

Pyrrolin kemiaallisen polymeraation kinetiikkaa on tutkittu NMR:n (nuclear magnetic resonance) eli protonin ydinmagneettisen resonanssiin perustuvan spektroskopian avulla vedessä ferrikloridi-hapettimen läsnä ollessa. Polymeraatio perustuu mekanismiin jossa

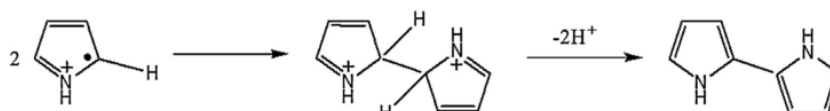
pyrroli-monomeeri syöpyy radikaalikationin pinnalla, johtaen pyrrolin välittömään reaktioon hapetetun oligomeerin kanssa. Kemialliseen ja elektrokemialliseen polymeraatioon esimerkiksi on valittu PPy, sillä se on yksi lupaavimmista johtavista polymeereistä ainutlaatuisten ominaisuuksiensa ansiosta. Se on stabiili polymeeri, sitä on helppo syntetisoida ja sillä on hyvät sähkönjohtavuus ominaisuudet. PPy:n kemiallisen polymeraatiokinetiikan tunteminen johtaa muidenkin polymeraatiomekanismien parempaan ymmärtämiseen, reaktioiden optimoimiseen sekä pyrrolioligomeerien reaktioiden suunnitteleamiseen myös muiden kemiallisten reagenttien kanssa. [11]

Pyrrolin polymeraatio koostuu hapetus-, deprotonointi- sekä ristisilloitusreaktioista. PPy:n elektrokemiallinen syntetisointi on helpommin kontrolloitavissa, minkä vuoksi sen kinetiikan tutkiminen on saanut enemmän huomiota kuin tämä kemiallinen prosessi. PPy:n kemiallinen polymerointimekanismi on hieman kiistanalainen aihe, mutta hyväksytyn ja tavanomaisen lienee radikaalikationien yhteenliittyminen, joka on esitetty alla kahden ensimmäisen reaktion muodossa (kuvat 5 ja 6). Aloitusvaiheessa pyrrolimonomeeri hapettuu tuottaen radikaalikationin (kuva 5). [11]



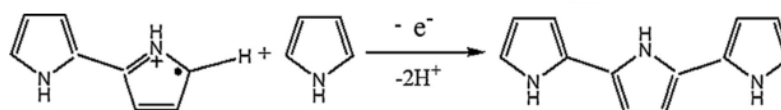
**Kuva 5.** Pyrrolimonomeerin hapettuminen radikaalikationiksi. Johdettu lähteestä [11].

Kahden radikaalikationin yhteenliittyminen ja deprotonaatio tuottaa bipyrrolin (kuva 6). Bipyrroli puolestaan hapettuu ja liittyy yhteen toisen hapettuneen osan kanssa. Etenemisvaiheessa tapahtuu uudelleen hapettuminen, yhteenliittyminen radikaalikationien kanssa sekä deprotonoituminen. Prosessi jatkuu oligomeerien muodostumiseen ja lopulta PPy:n syntymiseen asti. [11]



**Kuva 6.** Radikaalikationien yhteenliittyminen ja bipyrrolin muodostuminen. Johdettu lähteestä [11].

Toinen mekanismi pyrroliketjun kasvamiselle on radikaalikationin reagoiminen neutraalin monomeerin kanssa. Tämä johtaa hapettumiseen ja deprotonoitumiseen, joiden seurauksena syntyy dimeeri. Dimeeri hapettuu välittömästi ja muodostaa dimeerisen radikaalikationin. Tämä puolestaan tarttuu toiseen neutraaliin monomeeriin, jonka seurauksena syntyy trimeeri (kuva 7 alla). [11]



**Kuva 7.** Dimeerisen radikaalikationin liittyminen neutraaliin monomeeriin. Johdettu lähteestä [11].

Tämä prosessi toistuu ja kasvattaa syntyneen PPy:n pääketjua. Tyypillisimmät kemiallisessa polymeraatiossa käytetyt hapettimet ovat ferrikloridi ja ammoniumpersulfaatti. [11]

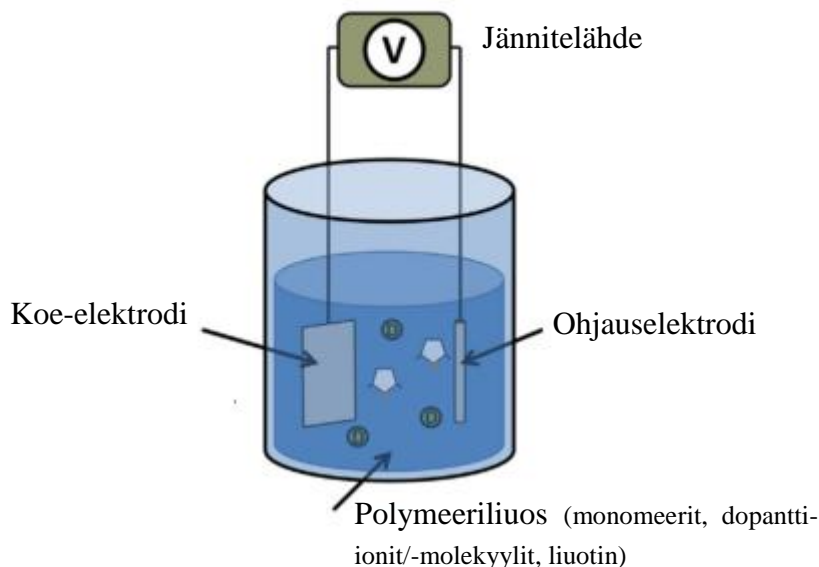
## 2.5 Elektrokemiallinen syntetisointi

Vaikka kemiallinen syntetisointimenetelmä on kohtalaisen suoraviivainen ja tehokas menetelmä, sitä on tyypillisesti hankala kontrolloida. Loppuun asti saatettu kemiallinen doping-prosessi tuottaa kohtalaisen korkealaatuisia materiaaleja, mutta keskivaiheen doping-tasoa saavutettaessa tuloksena on epähomogeeninen lopputuote. [9] Lisäksi molekyyleille, joille hapetus-pelkistyskemia ei sovellu, syntetisointi on suoritettava elektrokemiallisesti (kuva 8). Elektrokemiallisessa polymeraatiossa sähkövirta kulkee monomeeriliuoksessa olevien elektrodien läpi. Liuos sisältää syntetisoitavan polymeerin monomeerit, liuottimen ja seostettavan aineen. [12] Doping-taso on lisäksi mahdollista määrittää johtavan polymeerin ja vastaelektrodin välisellä muuttumattomalla jännitteellä. Täten doping-taso voi olla mitä tahansa, ja se saavutetaan odottamalla kunnes systeemi saavuttaa sähkökemiallisen tasapainotilan. [9]

Sähkövirta saa aikaan monomeerin hapettumisen ja kerrostumisen positiivisesti varatun elektrodin pintaan. Tällä menetelmällä muodostuvista liukenemattomista polymeeriketjuista saadaan tuotettua ohuita polymeerikalvoja, joiden paksuusominaisuudet ovat erinomaisesti kontrolloitavissa. Elektrokemiallinen syntetisointi on siis mahdollinen, mikäli monomeerilla on kyky hapettua sähköisen jännitteen vaikutuksesta. Eniten tutkitut sähköä johtavat polymeerit, PPy, PANI ja PEDOT soveltuvat erinomaisesti elektrokemialliselle syntetisoinnille. [2]

Elektrokemiallinen syntetisointi voidaan jakaa galvanostaattiseen, potentiostaattiseen ja potentiodynaamiseen menetelmään. Galvanostaattisessa menetelmässä sähkövirta on kontrolloitu, mutta jännite vaihtelee. Potentiostaattisessa polymeraatiossa puolestaan elektrodien jännite on kontrolloitu virran vaihdellessa. Potentiodynaamisessa menetelmässä polymeraatio tapahtuu sykleittäin matalan ja korkean jänniterajan välillä. Elektrokemiallinen syntetisointi mahdollistaa polymeerin nopean saostumisen, mutta seostettavien bioaktiivisten molekyylien määrä on rajoittunut. [2] Rajoituksista huolimatta suurin osa biologisista molekyyleistä kuitenkin seostetaan elektrokemiallisesti, ja seostettavan biomolekyylin tulee olla varattu ja valmiina monomeeriliuoksessa syntetisointiprosessia varten. [12]

Elektrodin geometria ja pinta-ala rajoittavat myös seostettavan polymeerin ominaisuuksia, jonka vuoksi komposiittirakenteille kemiallinen syntetisointimenetelmä on parempi. [2] Seuraavassa alaluvussa 2.5.1 on PPy:n elektrokemiallinen polymeraatioreaktio havainnollistavana esimerkkinä, ja luvun 2.5 loppuun on koottu yhteenvedotaulukko elektrokemiallisen ja kemiallisen syntetisointimenetelmien eduista ja haitoista.



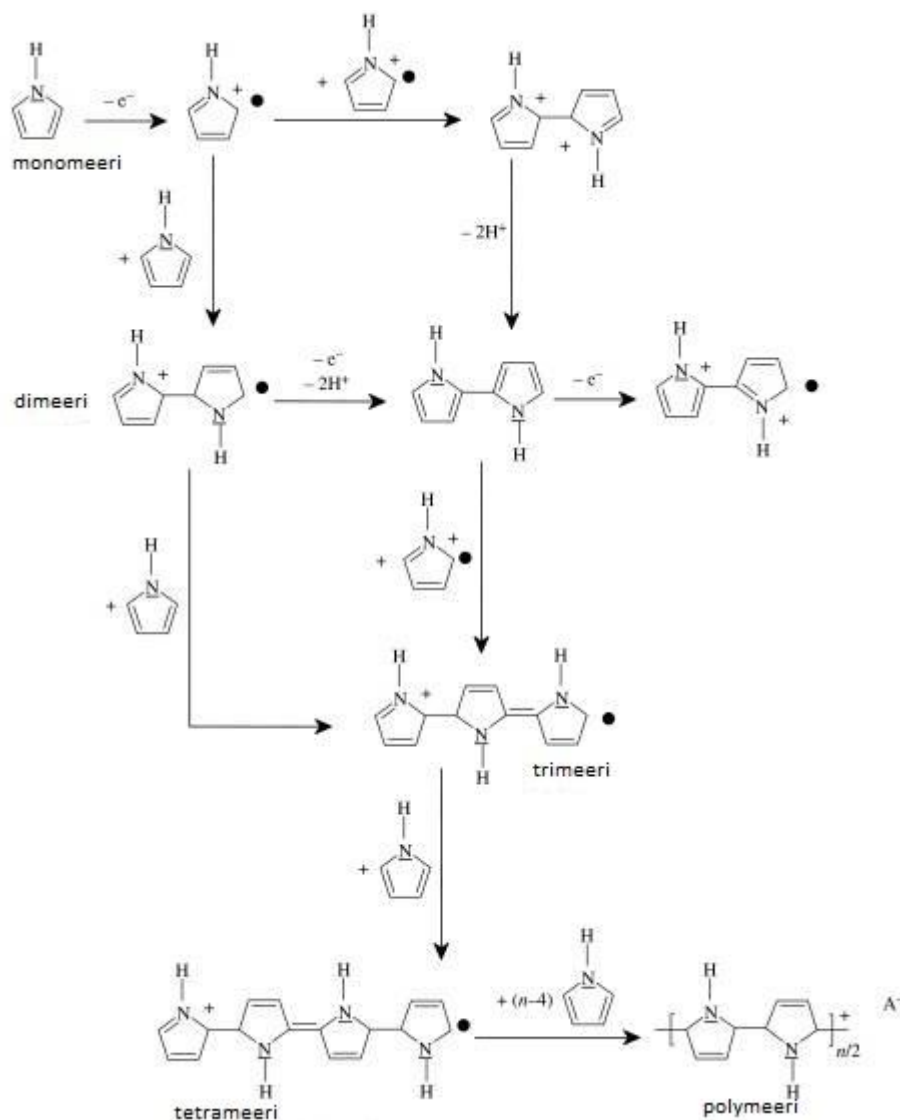
**Kuva 8.** Elektrokemiallisen synteesin toimintaperiaate. Johdettu lähteestä [2].

Elektrokemiallisen polymeraation reaktiot voidaan suorittaa huonelämpötilassa, ja keskeisin ominaisuus on se, että polymeraatio, doping-prosessi ja prosessointi tapahtuvat kaikki samanaikaisesti. [10] Yleisimmät elektrodimateriaalit ovat kromilla, kullalla, nikkelillä, palladiumilla, titaanilla, platinalla tai indiumtinaoksidilla pinnoitettuja reagoimattomia lasielektrodeja. Polymeerikalvot kerrostuvat hapettavan prosessin myötä, joten elektrodit eivät saa hapettua samanaikaisesti aromaattisen monomeerin kanssa. Puolijohteista n-dopattu pii, galliumarsenidi, kadmiumsulfidi ja puolimetallinen grafiitti ovat myös olleet käytössä polymeerikalvojen kasvualustamateriaaleina. [13] Elektrolyytiliuoksen valinta riippuu liukoisuudesta, dissosiaatioasteesta ja nukleofiilisyydestä [10]. Elektrokemiallinen polymeraatio etenee kationiradikaalivälittäjien kautta, mikä asettaa tiettyjä rajoituksia elektrolyytin valinnalle. Aproottiset heikon nukleofiilisyyden omaavat liuottimet, eli liuottimet jotka eivät kykene luovuttamaan tai vastaanottamaan protoneja, ovat sopivia edellä mainitusta syystä. [10]

Elektrokemiallisella polymeraatiolla on mahdollista valmistaa myös kopolymeerejä ja oksaskopolymeerejä. Elektrokemiallisesti syntetisoitujen polymeerien sovelluskohteita ovat esimerkiksi aurinkokennot, kevytakut, sensorit ja elektrokromilaitteistot. Aurinkokennot valmistetaan pinnoittamalla PPy:a n-piisiin. [13] Elektrokemiallinen polymeraatio anodisessa hapettumisessa mahdollistaa johtavan kalvon syntetisoimisen suoraan toisen materiaalin pintaan. Suojaava elektropolymerisoitu PANI-pinnoite passivoi teräksen pinnalla vahvassa happoympäristössä paransi metallin korroosiokestävyyttä. Täten PANI on eniten tutkittu johtava polymeeri korroosiota suojaavaksi materiaaliksi. [14] Johtavista polymeereistä valmistetuista bioantureista on saatu lupaavia sovelluksia bioteknologiaan, ruoka- ja maanviljelyprosesseihin, terveydenhuoltoon, lääketieteeseen ja saastemittauksiin. [13]

### 2.5.1 Polypyrrolin elektrokemiallinen polymeraatio

Seuraavassa kuvassa (kuva 9) on esitetty esimerkki elektrokemiallisesta polymeraatiomekanismista PPy:lle. Monomeerit kiinnitetään koe-elektrodin pinnalle, jonka seurauksena yksi elektroni hapettuu ja muodostaa kationiradikaalin. Nämä kationit yhdistyvät joko keskenään, muiden kationien kanssa tai liuoksessa olevien neutraalien monomeerien kanssa. Kussakin tapauksessa muodostuu dimeeri dikationi, joka deprotonoituu kahden kertaan neutraalin molekyylin muodostamiseksi. Näillä stabiilimmilla dimeeriradikaaleilla on alhaisempi hapettumispotentiaali verrattuna monomeeriyksiköihin, joten ketju kasvaa täten ensisijaisesti dimeerien ja monomeerien yhteenliittymisellä.  $A^-$  tarvitaan sähköisen neutraalisuuden säilyttämiseen. [15]



**Kuva 9.** Elektrokemiallinen polymeraatiomekanismi PPy:lle. Johdettu lähteestä [15].

PPy:n elektrokemiallisen polymeraation tärkeimmät komponentit ovat sopiva liuotin ja elektrolyytti eli dopantti. Erityisen ohuita PPy-kalvoja voidaan valmistaa elekt-

rokemiallisella menetelmällä, kun taas jauheita ja paksuja rakenteita syntetisoidaan kemiallisesti. PPy:n johtavuuteen vaikuttaa dopanttien lisäksi doping-prosessin kesto. [16]

Elektrolyytin konsentraatiolla on myös merkittävä vaikutus johtavuuteen. Esimerkiksi alumiinielektrodin pintaan kerrostuneen PPy-kalvon johtavuus vaihteli 100-320 S/cm välillä, kun elektrolyytin konsentraatiota nostettiin 0,05 M:sta 0,3 M:iin. Elektrolyytinä esimerkissä oli t-butyylimmonium p-tolueenisulfonaattisuola. Lämpötilalla on oma vaikutuksensa polymeraatioreaktion kinetiikkaan sekä syntetisoitavien kalvojen johtavuuteen. Yleisesti ottaen korkeammat johtavuudet saavutetaan matalimmissa lämpötiloissa niin vesipohjaisissa kuin orgaanisissakin liuoksissa. Esimerkiksi -20 °C:ssa valmistettujen PPy-kalvojen johtavuudeksi on mitattu noin 300 S/cm, kun taas 20 °C:ssa johtavuus yltyi 100 S/cm:iin. Spektrianalyysi on osoittanut alhaisemmissa lämpötiloissa valmistettujen kalvojen rakenteen olevan säännöllisempi. Johtavuutta heikentävien haitallisten sivureaktioiden määrä kasvaa korkeammissa lämpötiloissa. [17]

**Taulukko 2.** Yhteenveto elektrokemiallisen- ja kemiallisen -syntetisointimenetelmän eduista ja haitoista. Johdettu lähteestä [12].

<i>Polymeraatiomekanismi</i>	<b>Edut</b>	<b>Haitat</b>
<b>Elektrokemiallinen</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Erittäin ohuet kalvot</li> <li>• Yksinkertainen synteesi</li> <li>• Molekyylien sitominen johtavaan polymeeriin</li> <li>• Doping-prosessi samanaikaisesti tapahtuva reaktio</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Kalvon poistaminen elektrodin pinnasta</li> <li>• Kovalenttinen muokkaus johtavalle polymeeribulkille jälkikäteen vaikeaa</li> </ul>
<b>Kemiallinen</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Suurien volyymien valmistus</li> <li>• Monia vaihtoehtoja johtavan polymeerin pääketjun kovalent. muokkaamiseen, bulkille mahdollista jälkikäteen</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Ei voida valmistaa ohuita kalvoja</li> <li>• Monimutkainen prosessi</li> </ul>

## 2.6 Sähkökemiallisesti aktiivisten polymeerien luokittelu

Sähkökemiallisesti aktiiviset polymeerit luokitellaan yleisesti itseisjohtaviin polymeereihin, redoksi (hapetus-pelkistys) -polymeereihin, kopolymeereihin sekä polymeerikomposiitteihin. Luokittelu voidaan tehdä useilla eri tavoilla, esimerkiksi varauksen etenemistavan perusteella. Elektroni- ja ionijohtavat polymeerit ovat sähkökemiallisesti aktiivisten polymeerien luokittelun kaksi pääkategoriaa. Elektronijohtavat polymeerit voidaan lisäksi jakaa kahteen pääryhmään, redoksipolymeerit sekä sähköä johtavat polymeerit, elektronin siirtymismekanismin mukaan. [18]

Itseisjohtavat polymeerit ovat orgaanisia polymeerejä, joilla on luontainen sähkönjohtokyky. Näiden polymeerien konjugoituneet kaksoissidosrakenteet muodostavat jatkuvan orbitaalin, jota pitkin elektronit pääsevät liikkumaan. Myös elektronihyppely ketjujen välillä on mahdollista. Näillä polymeereillä ei ole orbitaaliereittia kovalenttisen irrallisuuden vuoksi. Lisäksi sähkökemiallinen muutos johtaa usein polymeerisidosten uudelleenjärjestäytymiseen. [18] Näitä uuden sukupolven orgaanisia polymeerejä syntetisoitiin ensimmäisen kerran 1970-luvun puolivälissä. Itseisjohtavilla polymeereillä sähköiset ja optiset ominaisuudet voivat olla kuin metalleilla ja epäorgaanisilla puolijohteilla, ja seostamisprosessien avulla johtavuusominaisuuksia voidaan parantaa entisestään. [19]

Redoksipolymeerien hapetus-pelkistyskohdat ovat lokalisoituneet sähköstaattisesti ja avaruudellisesti. Elektronit ”hyppelivät” elektroninvaihtoreaktion avulla hapetus-pelkistys -kohtien välillä. Redoksipolymeerit voidaan jakaa kahteen alaluokkaan. Toinen muodostuu polymeereistä, jotka sisältävät kovalenttisesti kiinnittyneitä hapetus-pelkistyskohtia. Redoksikeskukset ovat yleisimmin joko orgaanisia tai organometallimolekyylejä. Toiseen alaluokkaan kuuluvat ioninvaihtopolymeerit eli polyelektrolyytit, joissa hapetuspelkistys-aktiiviset ionit ovat kiinnittyneinä sähköstaattisten sidosten avulla. [18]

Kopolymeerit on syntetisoitu monomeereistä polymeroituvien ryhmien avulla. Yleisin tapa on sekoittaa monomeerit keskenään, ja saada aikaan elektropolymeraatio tässä sekoittuneessa systeemissä. Kopolymeerin rakenne ei useinkaan ole yksiselitteinen, minkä vuoksi on vaikeaa todeta koostuuko pintakerros kopolymeeristä vai onko se kahden polymeerin komposiittimateriaali. Kopolymeeri voidaan osoittaa sähkökemiallisen käyttäytymisen perusteella. [18]

Sähköä johtavia polymeerejä käytetään myös komposiittimateriaaleissa. Materiaalista tulee komposiitti myös, jos sitä pinnoitetaan kemiallisella tai sähkökemiallisella polymeraatiolla. [18]



### 3 JOHTAVAT POLYMEERI- JA KOMPOSIITTI-MATERIAALIT

Puhtaiden polymeerien ominaisuuksia on mahdollista muuttaa erilaisten lisä- ja täyteaineiden avulla. Täyteaineita seostamalla voidaan johtamattomasta polymeeristä tehdä johtava polymeerikomposiitti. [7] Täyteaineita on käsitelty tämän luvun lopussa, ja työhön yksityiskohtaisemman tarkastelun kohteeksi valittiin grafeeni ja hiilimusta, joista hiilimustaa käytettiin kokeellisen työn komposiitin valmistuksessa johtavana komponenttina (”pilottiaineena”). Tämän luvun alussa on katsaus neljään eniten tutkittuun sähköä johtavaan polymeeriin, PANI:in, PPy:in, Pt:in ja PEDOT:in [2], niiden rakenteisiin ja tärkeimpiin sovelluskohteisiin, sekä johtaviin polymeerikomposiitteihin. Lisäksi ennen johtavien komposiittien tarkastelua, selvitettiin johtavien polymeerien modifiointimahdollisuuksia kudosteknologian sovelluksia varten.

#### 3.1 Johtavat polymeerit

Johtavat polymeerit toimivat kirjallisen työn lähtökohtana. Kirjalliseen työhön valittiin neljä mielenkiintoista sähköä johtavaa polymeeriä, PANI, PPy, Pt ja PEDOT, joiden tarkempaa rakennetta ja perusominaisuuksia tarkastellaan seuraavissa alaluvuissa.

##### 3.1.1 Polyaniliini

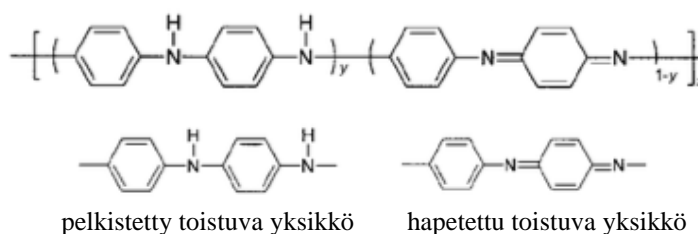
PANI:t on erittäin tärkeä johtavien polymeerien luokka, sillä seostamalla sitä protonisella hapolla tai hapetusreaktion avulla, on mahdollista saavuttaa korkeasti johtavia muotoja. [20] PANI on stabiili, helposti syntetisoitava polymeeri, joka voi reagoida huonelämpötilassa lukuisien kemiallisten aineiden kanssa. Se on yksi eniten tutkituista johtavista polymeereistä sen lukuisien hyvien ominaisuuksien ja laaja-alaisen sovelluskohteidensa ansiosta. [21] PANI:n merkittävin varjopuoli on sen rajoittuneet käyttömahdollisuudet biologisissa sovelluksissa heikkojen prosessoitavuusominaisuuksien, biohajomattoman luonteen sekä liukenemattomuuden vuoksi. [2] PANI on lämpöstabiili 250 °C:seen asti, joten sovelluskohteita rajoittaa myös sen sulamattomuus. [22] Prosessoitavampi muoto voidaan kuitenkin saavuttaa modifioimalla polymeerin pääketjua funktionaalisten ryhmien, kuten alkoksyyli-, alkyyli-, aryyli- ja sulfonyyliryhmien, avulla. [14] Nämä pitkät ja joustavat alkyyliketjut ovat liukenevia veteen ja yleisimpiin orgaanisiin liuottimiin. Doping-menetelmän avulla pyritään parantamaan PANI:n prosessoitavuutta. Polymeroimalla aniliinia termoplastisen polymeerikomponentin kanssa tai oksastuspolymeroimalla olefiinisia monomeerejä PANI:n pääketjuun, saadaan valmistettuja PANI:n ja termoplastisten polymeerien komposiitteja. Aniliinijohdannaisten ho-

mopolymerointi ja kopolymerointi aniliinin kanssa parantaa PANI:n liukoisuusominaisuuksia. [22]

Implantoitaessa PANI:n on havaittu aiheuttavan kroonisia tulehdusreaktioita. PANI:a on käytetty biosensoreihin, hermoantureihin, kontrolloitaviin lääkeluovutusmenetelmiin ja muihin kudosteknologisiin sovelluskohteisiin, [2] mikro- ja nanorakenteissa muun muassa loistediodeissa (LED), katalysaattoreissa, toistovarattavissa akuissa, poltto- ja aurinkokennoissa sekä korroosiota ehkäisevissä pinnoitteissa. [23]

### 3.1.1.1 Polyaniliinin rakenne

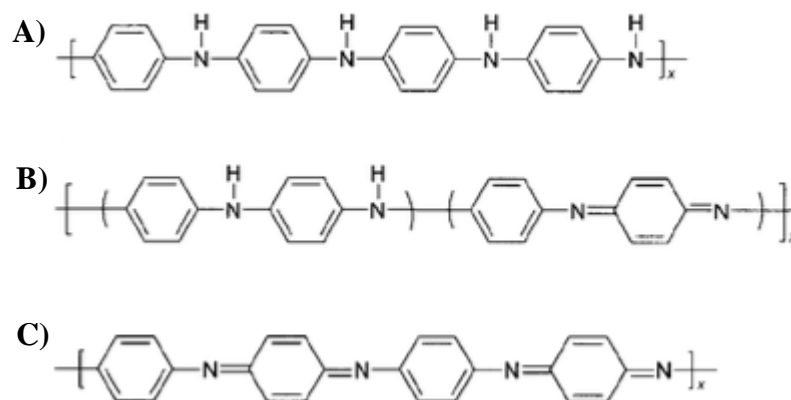
PANI:n perusrakenteessa pelkistetty ja hapetettu toistuva yksikkö vuorottelevat (kuva 10). Hapetusasteen muutokset muuttavat kuitenkin rakennetta, sekä johtavuusominaisuuksia oleellisesti. [20]



**Kuva 10.** PANI:n rakenne, jossa pelkistetyt ja hapetetut toistuvat yksiköt vuorottelevat. Johdettu lähteestä [20].

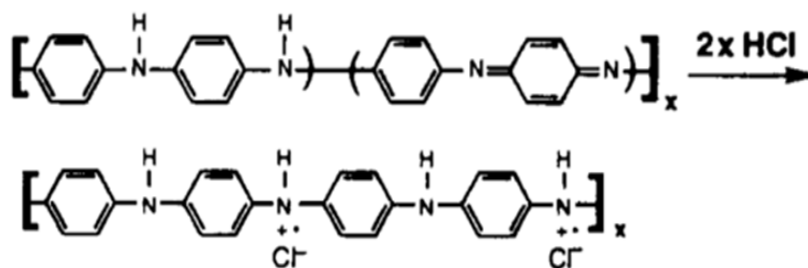
PANI esiintyy erilaisissa muodoissa perustuen erilaiseen hapetusasteeseen. Täysin pelkistetyssä leukoemeraldinissa esiintyy vain pelkistettyjä toistuvia yksiköitä. [20] Se koostuu toisiinsa amiinisen tyypiatomin välityksellä liittyneistä fenyleenirenkaista [24]. Täysin hapetetussa pernigraniliinissa esiintyy vain hapetettuja toistuvia yksiköitä [20]. Bentseenirakenteisten fenyyliareenien ja kinoidisen sidostyyppien renkaiden määrät ilmenevät yhden suhde yhteen -suhhteessa. Imiinityypet erottavat renkaat toisistaan. [24] Osittain hapetetussa emeraldinissa pelkistetty ja hapetettu toistuva yksikkö vuorottelevat [20]. Imiini- ja amiinityypien määrä on yhtäläinen, mutta bentseenirakenteiset fenyyliareenit ja kinoidiset renkaat esiintyvät kolmen suhde yhteen -suhhteessa (bentseenirenkaita kolme). Tästä syystä emeraldinin toistuvan yksikön tulee koostua neljästä renkaasta ja neljästä tyypiatomista. [24]

Nämä kolme eri PANI:n muotoa on esitetty seuraavassa kuvassa 11. Eniten käytetyt hapettimet PANI:n syntetisoinnissa ovat ammoniumperoksidisulfaatti sekä rauta (III)-yhdisteet. Muita hapettimia ovat muun muassa mangaani, kromi ja kupari, sekä jotkin jalometalliyhdisteet, vetyperoksidi ja bentsoyyliperoksidi. [23]



**Kuva 11.** A) Täysin pelkistetty leukoemeraldiini ( $y = 1$ ), B) Osittain hapetettu emeraldiini ( $y = 0,5$ ) ja C) Täysin hapetettu pernigraniliini ( $y = 0$ ). Johdettu lähteestä [20].

PANI voi olla myös fysikaalinen sekoitus kaikkia kolmea eri komponenttia. Emeraldiinin on osoitettu olevan kaikista hyödyllisin PANI:n muoto korkean stabiliteetinsä ansiosta, ja seostamalla sitä hapon kanssa, saadaan erittäin johtava emeraldiinisuo-la (seuraava kuva 12). [20] Emeraldiiniemäksellä sähkönjohtavuus on noin  $10^{-10} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ , kun taas emeraldiinisuo-lalla se voi yltää jopa noin  $30 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$  asti. [2] PANI:n erilaisiin hapetusasteisiin perustuvat muodot esiintyvät lisäksi eri väreissä. Tätä ominaisuutta voidaan hyödyntää sensoreissa ja elektronisissa sovelluksissa. Muutokset sähkönjohtavuudessa ovat kuitenkin värejä tärkeämpi ominaisuus PANI:n sähkönjohtavuuteen perustuvissa sovelluksissa. [21]



Täysin protonoitu emeraldiinisuo-la, emeraldiini-vetykloridi  $(\text{EBH})^+\text{Cl}^-$

**Kuva 12.** Emeraldiini-emäksen imiinityypiatomien täydellinen protonoituminen hyalu-ronihapon avulla; 1M vetykloridiliuoksessa. Johdettu lähteestä [25].

Osittain hapetettua emeraldiinia voidaan siis eristää joko emeraldiiniemäksestä tai emeraldiinisuo-lasta (edellinen kuva 12). Imiinityypiatomit voidaan protonoida kokonaan tai osittain, jolloin protonoitumisaste riippuu dopanttina toimivan vesipitoisen happoliuoksen pH:sta. [25] PANI:n protonoituminen emeraldiiniemäksestä emeraldiini-suolaksi on erinomainen prototyyppi kemiallisesti täysin erillisestä doping-menetelmästä. Protonointi johtaa hapetus-pelkistysreaktioon ja muuntumiseen puolijoh-teesta (emraldiiniemäs) metalliseksi (emeraldiinisuo-la) polymeeriksi, sekä saa aikaan rakenteellisen muutoksen parittomassa spinissä, mutta ei muuta elektronien lukumää-rää. [9]

### 3.1.2 Polypyrroli

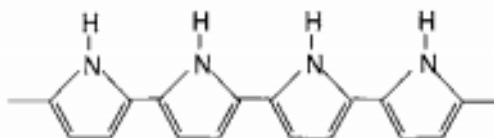
PPy on eniten tutkittu johtava polymeeri. Se on myös yksi varhaisimmista tutkituista johtavista polymeereistä, sillä optisesti läpinäkyvät ohuet PPy-kalvot ovat sopivia nissäkkäiden solujen viljelyyn ja proteiinin adsorptioon. PPy:n syntetisoimista on myös eniten tutkittu. [26]

PPy on lupaava älykkääksi biomateriaaliksi ärsyke-herkkien ominaisuuksiensa ansiosta. Sillä on hyvä bioyhteensopivuus, kemiallinen stabiilitetti niin vedessä kuin ilmassa, ja kohtuullisen korkea johtavuus fysiologisissa olosuhteissa. PPy:a voidaan syntetisoida helposti suurissakin määrin useiden eri liuottimien kanssa. Pintarakenteen huokoisuusominaisuudet ovat muunneltavissa, minkä ansiosta se on erinomainen johtava polymeeri biolääketieteen sovelluksiin. Kertaalleen syntetisoitua PPy:a on kuitenkin erittäin hankalaa prosessoida edelleen. Molekyyli rakenne tekee siitä ei-termoplastisen, mekaanisesti kovan ja hauraan polymeerin syntetisoimisen jälkeen. [2]

PPy:a käytetään moniin sovelluskohteisiin, polttokennoihin, korroosiosuojaksi, tietokoneiden näyttömateriaaliksi, mikrokirurgian työvälineisiin, kontrolloituihin lääkkeen luovutussysteemeihin, biomateriaaliksi hermostosovelluksiin, veritiehyyhin ja muihin muihin kudosteknologian sovelluskohteisiin [2], ja lisäksi se on yksi lupaavimmista polymeereistä biosensorisovelluksissa [13].

#### 3.1.2.1 Polypyrrolin rakenne

PPy on pitkä konjugoitunut polymeeriketju, jossa toistuvat monomeerit liittyvät toisiinsa pääasiassa pyrroli-monomeerin hapetusreaktion kautta (kuva 13). [3]



**Kuva 13.** PPy:n rakenne [3].

PPy:lla johtavuus perustuu ketjujen väliseen hyppelyyn tai p-tyypin seostamiseen. Johtavuus voi yltää jopa  $7,5 \cdot 10^3 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$  asti. Tarkka arvo riippuu varauksen siirtymisestä viereiseen molekyyliin, polaronista, ketjurakenteesta sekä konjugoituneen rakenteen pituudesta, ja sitä voidaan säädellä käyttämällä eri määriä erilaisia dopantteja. [2]

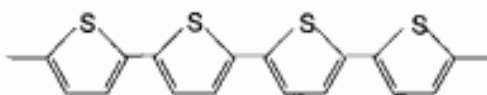
### 3.1.3 Polytiofeeni

Pt:t on tärkeä konjugoituneiden johtavien polymeerien luokka, joka koostuu ympäristöllisesti ja termisesti hyvin stabiileista materiaaleista. Pt:a käytetään sähköjohtimissa, optisissa laitteissa, LED-sovelluksissa, valoeristeissä, antistaattisissa pinnoitteissa, sensoreissa, paristoissa ja akuissa, kudosteknologian sovelluksissa muun muassa lihaksissa,

aurinkokennoissa, nanokytkeissä, kuvantamismateriaaleissa ja transistoreissa. Niillä on siis varsin laaja sovellusten kirjo, ja optiset ominaisuudet ovat yksi tämän polymeeriluokan lupaavimmista ominaisuuksista. [27]

### 3.1.3.1 Polytiofeenin rakenne

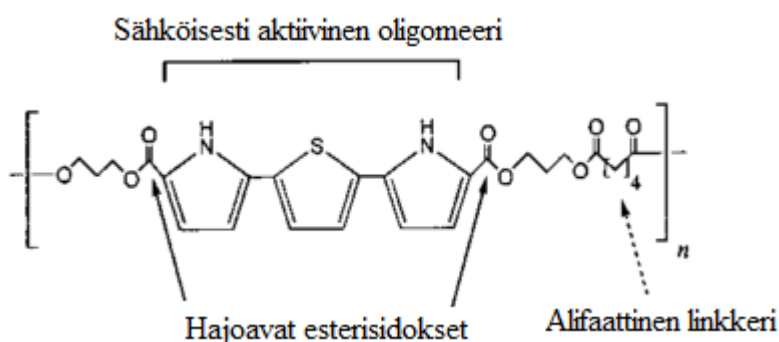
Pt:n rakenne koostuu toisiinsa liittyneistä heterosyklisistä rikkiä sisältävistä monomeereistä (kuva 14). [3]



**Kuva 14.** Pt:n rakenne [3].

Pt:n yleisin valmistustapa on kemiallinen syntetisointi, jossa lähtöaineena on 2,5-dibromitiofeeni. Syntetisointi tapahtuu metallikatalysoidun polykondensaation kautta. Pt:n elektrokemiallisessa synteesissä Pt:a saostuu ohuena kalvona elektrodin pinnalle. Pt:n hapettaminen eli p-doping prosessi on yleisempi tapa syntetisoida Pt:a kuin sen pelkistäminen. [28] Pt:a on mahdollista seostaa useiden eri reagenttien kanssa, joista jodi ja bromi tuottavat hyvät johtavuusominaisuudet, mutta ovat samanaikaisesti hyvin epästabiileja ja haihtuvat hitaasti materiaalista. Orgaaniset hapot tuottavat stabiilimpaa Pt:a, mutta toisaalta johtavuusominaisuudet ovat puolestaan heikommät kuin jodin ja bromin tapauksessa. [29]

Seuraava kuva 15 on biohajoava, sähköä johtava polymeeri. Pääkomponentit ovat johtava pyrroli-tiofeeni-pyrroli -oligomeeri, hajoavat esterisidokset sekä alifaattinen linkkeri, joka antaa polymeerille joustavuutta [30].



**Kuva 15.** Biohajoavan ja johtavan pyrroli-tiofeeni-pyrroli -oligomeerin rakenne. Johdettu lähteestä [30].

Oligomeerit valittiin siksi, että tiofeenin oligomeereillä on sähköisiä ominaisuuksia. Lisäksi  $\pi$ -konjugoituneen PPy:n virheet toistuvat seuraavasti; yksi virhe kolmea pyrrolirengasta kohti. Tämä viittaa siihen, että vahingoittumaton pyrroli ei ole välttämätön johtavuudelle, eli oligomeerit riittävät. Polymeerin hajoamisen jälkeen makrofagien oletetaan syövän jäljelle jääneet oligomeerit normaalin haavan paranemisen aikana vähentäen näin pitkäkestoisten epäsuotuisten reaktioiden ilmenemistä. Esterit voi-

daan lohkaista entsyymien, esimerkiksi kolesteroliesteraasin, avulla, jota erittyy myös soluista normaalin haavan paranemisen yhteydessä. Tällä oligomeerillä on hyvät kudostyhteensopivuusominaisuudet ja potentiaalia skaffoldimateriaaliksi. [30]

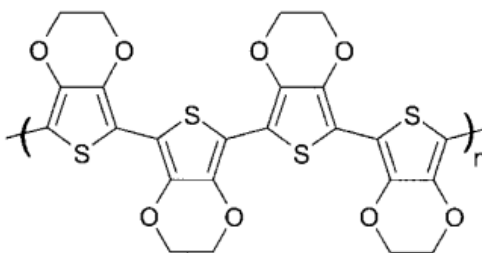
### 3.1.4 Poly(3,4-etyleenidioksitefeeni)

PEDOT on erittäin bioyhteensopiva johtava polymeeri. Sen on todettu tukevan solujen kiinnittymistä sekä lisäkasvua. Lisäksi bioyhteensopivuusominaisuuksia voidaan parantaa entisestään seostamalla PEDOT polymeeriin esimerkiksi NGF-kasvutekijää (nerve growth factor), joka kiihdyttää hermosolujen kasvua ja kehitystä. [2]

PEDOT:a käytetään biosensoreissa ja biolääketieteellisissä sovelluksissa, kuten hermostoelektrodeissa, hermosiirteissä sekä sydänlihaksen kudosteknologisissa sovelluksissa. PEDOT:a on polymerisoitu soluttomaan lihaskudokseen, missä se muodosti pitkän ja venyvän putkimaisen kolmiulotteisen johtavan kasvualustarakenteen. [2] PEDOT:sta voidaan valmistaa erittäin ohuita ( $< 100$  nm) ja ultrasileitä kalvoja elektrokemiallisen mikroemulsiopolymeraation avulla. Kalvoilla on todettu olevan luontaisesti erittäin hyvä bioyhteensopivuus solujen kanssa, eivätkä ne aiheuta tulehdusreaktioita implantointaessa. [31]

#### 3.1.4.1 Poly(3,4-etyleenidioksitefeenin) rakenne

PEDOT on muodostunut bisyklisen monomeerin 3,4-etyleenidioksitefeenin polymeraatioissa. Verrattuna Pt:iin, PEDOT:lla on dioksialkyleeni ryhmä sitotuneena kolmannen ja neljännen hiiliatomin välillä, joka parantaa huomattavasti sen ominaisuuksia (kuva 16). PEDOT:lla onkin erinomainen sähköinen, kemiallinen ja ympäristöllinen stabiilitetti, ja paremmat johtavuusominaisuudet kuin PPy:lla. [2]

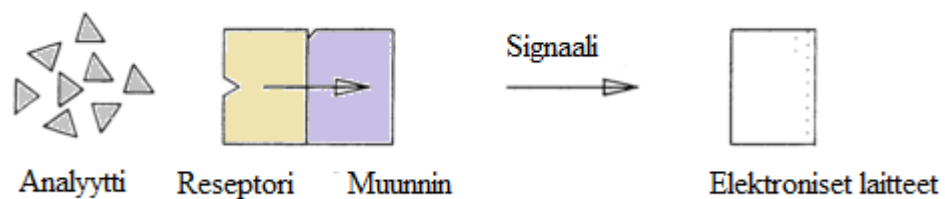


**Kuva 16.** PEDOT:n rakenne [32].

Syntetisoitaessa PEDOT:a perinteisillä kemiallisella tai elektrokemiallisella polymeraatioilla, polymeeristä tulee aluksi liukenematon. Sillä on kuitenkin erittäin korkea johtavuus (noin  $300 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ ). Liukenevuutta voidaan parantaa käyttämällä vesiliukoista polyelektrolyyttiä, poly(styreenisulfonihappoa), varausta tasapainottavana seosaineena polymeraation aikana, jolloin syntyvä polymeerikomposiitti on vesiliukoinen. [32]

### 3.1.5 Johtavien polymeerien käyttö biosensoreissa

Biosensorit ovat biosähkön havainnointiin käytettäviä antureita (kuva 17). Niiden avulla määritetään esimerkiksi aineenvaihdunnan tuotteiden, kuten glukoosin, urean, kolesterolin ja laktaatin pitoisuuksia verestä. Biosensoreiden merkitys kasvaa jatkuvasti diagnostiikkateknologiassa havainnoinnin, määrittämisen ja kontrolloimisen osa-alueilla. Biosensori on laite, jossa on biologinen tunnistinelementti, joko kiinteänä osana tai yhdistettynä muuntimeen. Muuntimen tarkoituksena on tuottaa digitaalinen sähkösignaali, joka on verrannollinen tietyn kemikaalin tai erilaisten kemikaalien konsentraatioihin. Sähköisen laitteiston muuntimen vastuulla on siis biokemiallisen signaalin muuttaminen sähköiseksi signaaliksi, sekä lisäksi signaalin vahvistaminen, jotta se voidaan tallentaa ja tarvittaessa toistaa. [13]



**Kuva 17.** Kaavioesitys yksinkertaistetun biosensorin toiminnasta. Johdettu lähteestä [13].

Johtavat polymeerit ovat erinomaisia biosensorimateriaaleja. Ne parantavat elintärkeiden analyyttien mittaustestiikan nopeutta, herkkyyttä ja monipuolisuutta, sekä voivat toimia lääkinnällisinä reagentteina. Johtavien polymeerien kemiallinen rakenne on lisäksi muokattavissa sensorille sopivaksi, ja polymeerin pintarakenteeseen saadaan sidottua esimerkiksi proteiinimolekyylejä. Johtavat polymeerit ovat lisäksi yhteensopivia biologisten molekyylien kanssa neutraaleissa vesipitoisissa liuoksissa. [13]

Erilaisia biosensoreita ovat esimerkiksi amperometrinen biosensori, potentiometrinen-, konduktometrinen-, optinen-, kalorimetrinen- ja pietsosähköinen biosensori. [13]

## 3.2 Johtavat polymeerit ja niiden modifiointi kudosteknologian sovelluksiin

Neuronaalisen järjestelmän asema korostuu, kun kudosteknologian pyrkimys on korjata lähes kaikki ihmiskehon kudokset. Sähköisen ärsykkeen on tutkittu vaikuttavan hermoston uusiutumisprosessiin, joten tämän seurauksena sähköisesti johtavien polymeerimateriaalien käyttö ja tutkimus ovat tehostuneet. Hermojärjestelmällä on keskeinen ja monimutkainen rooli ihmisen biologisissa prosesseissa. Hermovaurio saattaa aiheuttaa vakavia seurauksia, ja sen toiminnan palauttaminen entiselleen on erittäin haasteellista. Kudosteknologia tarjoaa jatkuvasti uusia vaihtoehtoja esimerkiksi uusien biomateriaalien muodossa. Biomateriaaleista valmistetut skaffolit tukevat kolmiulotteista soluviljelystä ja kudoksen uudiskasvua. [33] Skaffoldi on väliaikainen tukirakenne uudistuvaa kudosta varten, jonka päätehtävänä on tukea soluja, niiden erilaistumista ja lisäkasvua.

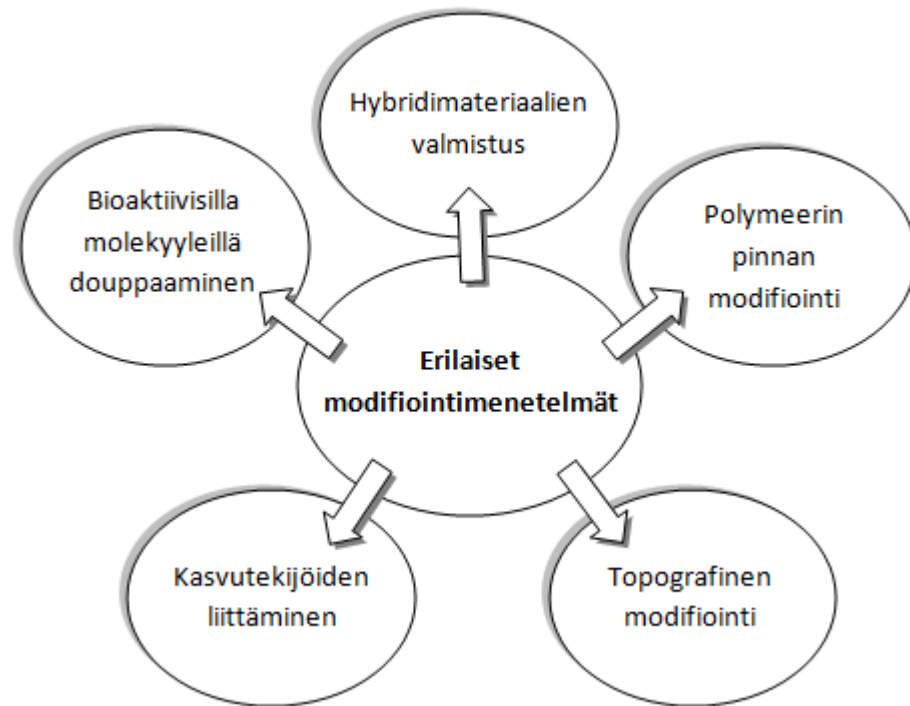
Skaffoldimateriaalissa yhdistyvät useat erilaiset ominaisuudet, kuten bioyhteensopivuus isäntäkudoksen kanssa, hallittu biohajoaminen ilman myrkyllisiä hajoamistuotteita, sopiva huokoisuus, riittävä mekaaninen vahvuus ja oikeanlainen pintakemia. [34]

Eniten käytettyjä synteettisiä skaffoldimateriaaleja ovat alifaattisia polyestereitä, kuten polylaktidi (PLA), polykaprolaktoni (PCL), polyglykolidi (PGA) sekä näiden kopolymeerit. Nämä ovat bioyhteensopivia, biohajoavia ja hyviä materiaaleja mekaanisilta ominaisuuksiltaan kudosteknologiseksi skaffoldeiksi. [35] Alifaattisten polyestereiden käyttöä rajoittaa heikot hydrofiilisyysominaisuudet, sillä ne eivät paranna solukiinnittymistä. Näiden polymeerien pinnalla ei myöskään esiinny luontaisia tunnistuskohtia. Polyesterien pintakäsittelyllä voidaan parantaa puutteellisia ominaisuuksia bioyhteensopivuudessa, pinnan morfologiassa sekä kemiallisessa rakenteessa. [36] Hermostosovel-  
luksiin tarkoitettujen skaffoldien tulisi kuitenkin olla ärsykeherkkiä materiaaleja, eli ilmentää sähköisiä ominaisuuksia, joten johtavien polymeerien hyödyntäminen korostuu. Johtavien polymeerien on todettu olevan yhteensopivia monien biologisten molekyylien kanssa niin in vitro kuin in vivo. [19]

Hermostoon liittyvän kudosteknologian päämääränä on hermosolujen viljely polymeeriseen skaffoldiin kolmiulotteisen toimivan kudusrakenteen aikaansaamiseksi. Tutkimukset ovat osoittaneet sähköisen ärsykkeen olevan tehokas tapa eri solutyyp-  
pien lisäkasvun ja erilaistumisen stimuloimiseksi. Tämän vuoksi johtavien polymeerien merkitys skaffoldimateriaaleiksi on korostunut. Elävät solut ilmentävät myös monia sähköisiä toimintoja, kuten sähkömotoristen voimien tuottaminen, vaadittavan potentiaalieron ylläpitäminen, virran kytkeminen sekä sen oikean suunnan kontrolloiminen. Solukalvon ympärillä ja sisäpuolella vallitsee sähköinen jännite. Tämän vuoksi sähköiset signaalit vaikuttavat voimakkaasti solujen toimintaan ja erilaistumiseen [33], ja sähköisesti johtavat polymeeriset skaffoldit tarjoavat toimivan ratkaisun sähköiselle solutoimintojen säätelylle. [37]

Sähköisesti johtavat polymeerit ja -polymeerikomposiitit tarjoavat fysikaalisen alustan solujen kasvulle ja kudoksen uudiskasvulle. Johtavia polymeerejä on mahdollista kontrolloida soluviljelmän ulkopuolelta sähköisten ärsykkeiden avulla. [33] Fysiologi-  
gista sähkökenttää jäljittelevällä keinotekoisella sähkökentällä on osoitettu olevan merkittävä vaikutus esimerkiksi hermon viejähaarakkeiden oikeanlaiseen järjestäytymiseen soluviljelyssä, eli sähkönt avulla voidaan kontrolloida solujen käyttäytymistä. [38] Suurimpana rajoituksena johtavien polymeerien in vivo-sovelluksille on niiden luontainen hajoamattomuus, jonka vuoksi elimistö on altis krooniselle tulehdusreaktiolle. Tämän rajoituksen ratkaisemiseksi johtavia polymeerejä muokataan sopivilla menetelmillä, kuten sekoittamalla niitä sopivien biohajoavien polymeerien kanssa, muokkaamalla polymeerin pintaominaisuuksia tai douppaamalla sen rakenteeseen bioaktiivisia mole-  
kyylejä (kuva 18). Johtavien polymeerien optimointi modifioimalla niitä tiettyihin kudosteknologisiin sovelluksiin sopiviksi on suuri haaste. [33]





**Kuva 18.** Johtavien polymeerien modifiointi kudosteknologian sovelluksiin. Johdettu lähteestä [33].

Bioaktiivisten pintojen modifiointi on tärkeä osa johtavien polymeerien muokkaamista, sillä biologiset systeemit ovat jatkuvassa vuorovaikutuksessa biomateriaalirajapintojen kanssa. Bioyhteensopivuus- ja johtavuusominaisuuksien yhdistämisestä on tullut keskeinen päämäärä johtavien polymeerien komposiittien tapauksessa. Soluadheesion parantamiseksi johtavia polymeerejä on doupattu bioaktiivisten ECM-molekyylien kanssa, sillä skaffoldien tulisi jäljitellä rakenteellisesti ja biologisesti alkuperäistä ECM:a niin paljon kuin mahdollista. Johtavia polymeerejä on aiemmin muokattu myös hepariinin, hyaluronihapon, kitosaanin, kollageenin, erilaisten kasvutekijöiden, adenosinitrifosfaatin, oligodeoksiguanyylihapponen sekä dekstraanisulfaatin avulla. [33]

Hyaluronihapolla doupatun PPy:n on todettu stimuloivan angiogeneesiä eli verisuonten kehittymistä sekä vaskularisaatiota eli verisuonittumista [39], ja adhesiivisilla peptideillä doupattu PPy:n vuorovaikutus solujen kanssa paranee [30]. Hepariinilla doupattu PPy stimuloi puolestaan verisuonten ja sydämen sisäpintojen endoteelisolujen erilaistumista [40]. Fibronektiinillä pinnoitettu PPy-kalvo hapettavien jännitteiden läsnäollessa tuki aortan sisäpinnan solujen kasvua ja toimintaa [26]. PPy:a on tutkittu paljon kudosteknologisissa sovelluksissa sekä in vitro että in vivo. Tutkimukset osoittavat doupatun PPy:n olevan soluyhteensopiva luuydinjohdannaisten, hermosolujen varhaismuotojen ja fibroblastien eli nuorten tai aktivoituneiden sidekudossolujen kanssa. [16]

Kudosten uudistumisen monimutkaiset tapahtumasarjat asettavat lukuisia haasteita johtavien polymeerien käytölle. Suurimpiin haasteisiin lukeutuu kudoksen nopea uusiutuminen, polymeerin sähköinen ja mekaaninen yhteensopivuus kudoksen kanssa sekä monikudoksinen toimintaympäristö, jossa kaikkien siihen kuuluvien kudosten on

toimittava sekä yhdessä että erikseen samanaikaisesti. [16] Toisaalta kudoksen uudiskasvu voi viedä jopa kuukausia, jolloin materiaalin on kestävä pidempikestoista sähköistä ärsytystä. [41] Lisäksi johtavien polymeerien käyttöön sähköisen ärsyksen yhteydessä liittyy muutamia huomioitavia seikkoja. Johtavat polymeerit saattavat vapauttaa seosaineita tai jäännöskemikaaleja sähköisen ärsyksen vaikutuksesta, joka voi puolestaan häiritä sähköisen ärsyksen vaikutusmekanismia kohteessaan. Sähkökentän ja sähköisen ärsyksen vaikutus käytössä olevaan materiaaliin on selvitettävä tapauskohtaisesti erittäin tarkasti haitallisten sivureaktioiden välttämiseksi. [38]

### 3.3 Johtavat polymeerikomposiitit

Polymeerimateriaalien ominaisuuksia muunnellaan erilaisten lisäaineiden avulla. Lisäainepitoisuus vaihtelee tavallisesti 0,1-80 tilavuusprosentin välillä, mutta jos lisäaineen osuus ylittää 10 painoprosentin rajan, puhutaan yleisesti seos-, täyte- tai lujiteaineesta. Epäorgaanisten täyteaineiden avulla saadaan polymeeristä sähköä johtava komposiittimateriaali. [7] Johtavuutta voidaan säädellä muuttamalla polymeerin tai täyteaineen määrää seoksessa. Seossuhdetta optimoimalla saavutetaan kunkin polymeerityypin parhaat ominaisuudet. [20]

Metallitäyteaineista sähkönjohtavuuden kannalta parhaita ovat alumiini, hopea, kupari ja nikkeli. [7] Yleisimmin käytettyjä johtavia täyteaineita ovat grafiitti, hiilimusta, hiilinanoputket ja boorinitridi. Viime vuosina myös grafeeni on herättänyt valtavaa huomiota sen ainutlaatuisten ominaisuuksiensa ansiosta. [42] Täyteaineista grafeenia ja hiilimustaa tarkastellaan seuraavassa alaluvussa 3.4 yksityiskohtaisemmin. Hiilimustapohjaista johtavaa polymeerikomposiittia on esitelty tarkemmin luvussa 4.3.1 kolmiulotteisen komposiittimateriaalin valmistuksen yhteydessä.

Johtavat polymeerit ovat laaja-alaisessa käytössä biolääketieteellisissä soveluksissa, kuten biosensoreissa ja kudosteknologisissa skaffoldeissa, mutta niiden luontainen hajoamattomuus asettaa tiettyjä rajoituksia kudosteknologisissa sovelluksissa. Tämän vuoksi huomio on viime vuosina kiinnitetty hajoavien sähköä johtavien polymeerien sekä polymeeriseoksien ja -komposiittien kehittämiseen. Näiden komposiittimateriaalien tavoitteena on mekaanisten ominaisuuksien ja prosessoitavuuden parantaminen, hydrofobisuuden poistaminen ja biohajoavuuden kehittäminen. Johtavat biohajoavat polymeeriseokset ja -komposiitit koostuvat johtavasta polymeeriosasta (esimerkiksi PPy tai PANI), sekä biohajoavasta polymeeriosasta, kuten esimerkiksi PLA:sta, PCL:sta, polylaktidi-ko-glykolidista (PLGA), polykaprolaktonifumaraatista, polyuretaanista, kitosaanista, gelatiinista, kollageenista tai hepariinista. [19]

#### 3.3.1 Polyaniliinipohjaiset komposiittimateriaalit

Erityisesti itseisjohtavien polymeerien puutteita, kuten mekaanista lujuutta, bioyhteensopivuus- tai biohajoavuusominaisuuksia, voidaan täydentää yhdistämällä niitä muiden polymeerien kanssa. Näin syntyy polymeerikomposiitteja, joissa yhdistyvät molempien lähtöpolymeerien hyvät ominaisuudet. [2]

PANI:a on seostettu polypropeenin kanssa, ja johtavia polymeerikomposiitteja on hyödynnetty hermobiologisissa sovelluskohteissa. PANI:n ja PCL:n seosta on puolestaan hyödynnetty kudosteknologiseen sydänlihaksen uudistamiseen. [2]

In situ-polymeraatiolla voidaan syntetisoida myös grafeenioksidin (GO) ja PANI:n muodostamaa komposiittia. GO:n pinnan epoksidiryhmät muutetaan väkevän vetybromidin katalysoiman renkaanavausreaktion kautta ensin hydroksyyliiryhmiksi (OH), jonka jälkeen OH-ryhmät karboksyloidaan oksaalihapolla. Lopuksi GO:n pinnalla oleviin funktionaalisiin ryhmiin kiinnitetään PANI-polymeeriketjun amiinityypet. Kyseinen GO-PANI-komposiitti on stabiili ja erittäin tehokas varauksensiirtäjämateriali. [43]

### 3.3.2 Polypyrrolipohjaiset komposiittimateriaalit

PPy on syntetisoimisen jälkeen hauras polymeeri. PPy-komposiittikalvoja voidaan valmistaa eristävien polymeerien kanssa, joilla on puolestaan hyvät mekaaniset ominaisuudet. Komposiittikalvot valmistetaan esimerkiksi elektrokemiallisella polymeraatiolla, jossa pyrroलिएlektrodin pinta pinnoittuu eristepolymeerillä. Käytettyjä eristepolymeerejä ovat esimerkiksi polystyreeni (PS), polyvinyyli-*fosfaatti* (PVP), PVA sekä polyvinyyli-metyyli-*ketoni* (PVMK). [44] Joustavamman rakenteen aikaansaamiseksi PPy:a on pinnoitettu myös polyesterin ja polyeteenitereftalaatin muodostaman seospolymeerin rakenteeseen. PPy:lla pinnoitettu polyesterirakenne on soluyhteensopiva ja tukee solujen kasvua. PPy:a on seostettu myös poly-DL-laktidihapon (PDLLA) kanssa joko pinnoittamalla PPy:a ohueksi kalvoksi tai seostamalla sitä PDLLA:n matriisiin nanopartikkeleina. [2] PPy-nanopartikkelit syntetisoitiin mikroemulsiolla, joka perustuu pyrrolin kemialliseen hapettamiseen. Tämä tuottaa joustavan, bioyhteensopivan ja biohajoavan polymeerikomposiitin, joka oli lisäksi johtava. [41] Koska PPy nanopartikkelit eivät hajoa, niiden pitoisuus polymeeriseoksissa on pidettävä niin alhaisena kuin mahdollista [19] (esimerkiksi 5 p-% PPy:a ja 95 p-% PLLA:a) [37]. Tämä komposiittirakenne tukee solujen kiinnittymistä, erilaistumista ja lisäkasvua. Sähköisen ärsykkeen lisääminen PPy/PLLA -komposiitin läpi myös paransi huomattavasti sytokiinien erittymistä. [37]

PPy:a on seostettu lisäksi hiilinanoputkien kanssa, joka paransi komposiitin johtavuusominaisuuksia ja tarjosi erinomaisen bioyhteensopivuuden. [2] PPy:n ja hiilimustan komposiittia valmistetaan kemiallisella polymeraatiolla, jossa pyrroli laitetaan hiilimustan vesidispersioon. [44]

PPy:a käytetään johtavien kalvojen lisäksi toiminnallisten membraanien rakennemateriaalina. Johtavat elektroaktiiviset polymeerimembraanit ovat kiinnostavia sovelluksia, sillä ne mahdollistavat kontrolloidun ionisiirron membraanirakenteessa. Ionisiirtoa voidaan lisäksi säädellä sähköisen potentiaalın avulla. Johtavia polymeerejä voidaan käyttää myös biologisten membraanien valmistuksessa, jossa aminohapot, asparagiini tai glutamiini liitetään PPy-matriisiin elektrokemiallisen polymeraation aikana. [44] Eräs huokoinen, biohajoava ja johtava PPy-membraani valmistettiin 2,5 p-%:sta PPy:a ja 97,5 p-%:sta biohajoavaa kitosania sähköisen ärsykkeen vaikutuksen tutkimiseksi Schwannin soluissa. [45]

### 3.3.3 Poly(3,4-etyleenidioksidiofeeni) -pohjaiset komposiittimateriaalit

PEDOT polymeeriä on seostettu polystyreenisulfonihapon (PSS) kanssa PEDOT:n liukenevuusominaisuuksien parantamiseksi. PEDOT/PSS -komposiitti on vesiliukoinen polyelektrolyytti, jolla on erittäin hyvät kalvonmuodostusominaisuudet, korkea sähkönjohtavuus (noin 10 S/cm), korkea näkyvän valon läpäisykyky, ja lisäksi se on erittäin stabiili komposiittimateriaali. PEDOT/PSS -kalvoja on mahdollista kuumentaa 100 °C:ssa yli 1000 h, eivätkä sähkönjohtavuusominaisuudet kärsi kuin minimaalisen muutoksen. [32]

PEDOT hyödynnetään nanorakenteisissa biologisissa rajapinnoissa erittäin ohuiden ja sileiden kalvojensa ansiosta. Kalvojen koostumus ja rakenne ovat säädeltävissä ja kontrolloitavissa erittäin tarkasti. Rajapinnat materiaalien ja biologisten kudosten tai solujen välillä ovat avainasemassa kudosteknologisissa sovelluksissa. [31] Nanoteknologisten sovellusten kasvu on lisännyt nanomateriaalien käyttöä myös biologisissa rajapintamateriaaleissa. Nämä materiaalit, esimerkiksi PEDOT-kalvot, ovat vuorovaikutuksessa esimerkiksi proteiinien, membraanien, erilaisten solujen ja DNA:n kanssa, ja joiden toiminta riippuu esimerkiksi kolloidisista voimista tai dynaamisista biofysikaaliskemiallisista reaktioista soluissa. [46] Biomolekyylit myös käynnistävät erilaisia kemiallisia reaktioita PEDOT-kalvojen pinnalla [46], jonka vuoksi kalvon pintaominaisuuksien kontrolloiminen on tärkeä osa elektrokemiallista polymeeraatioprosessia.

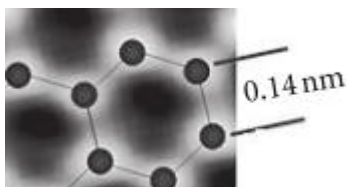
## 3.4 Täyteaineet

Täytetyt polymeerit valmistetaan joko seostamalla niihin lisäainetta tai polymeerin pinnan käsittelyllä. Johtavien komposiittien tapauksessa seostettava lisäaine voi olla esimerkiksi jokin johdepolymeeri, hiilimusta, grafeeni, hiilinanoputket tai metallihiukkas. Polymeerin pintakäsittelyssä polymeerin pintaa käsitellään metallointi-prosessissa, tai maalataan johtavalla maalilla. Metallointi yhdistää polymeerin ja metallin ominaisuudet. Metalloitu polymeerikappale säilyttää keveytensä, ja sen korroosiokesto sekä muotoiltavuus paranevat polymeerin läsnäolon ansiosta verrattuna puhtaaseen metalliin. Sähkönjohtavuus ja kulutuksenkesto ovat puolestaan paremmat kuin puhtaalla polymeerillä. [47]

Yleisimmät sähkönjohtavuutta lisäävät täyteainepartikkelit ovat johdepolymeerit, nikkeli, hopea, kupari ja alumiini [7], sekä grafeeni, grafiitti, hiilimusta ja hiilinanoputket. [42] Oleellisin ero hiilimustan, grafeenin ja hiilinanoputken välillä on ulotteisuus, joka määrää osaksi komposiittien fysikaaliset ominaisuudet, ja vaikuttaa merkittävästi sähkönjohtavuuteen. [48] Täyteaineen muodon lisäksi pintakemialla ja sulasekoituksen sekoitusvaiheen reologialla on ratkaiseva merkitys polymeerikomposiitin johtavuusominaisuuksiin. [49] Tämän työn kirjallisuuskatsauksessa tarkastellaan lähemmin grafeenia ja hiilimustaa, jotka ovat kokeellisen työn kannalta oleelliset täyteaineet.

### 3.4.1 Grafeeni

Hiilen yleisin allotrooppi grafiitti koostuu miljoonista kaksikulotteisista grafeenikerroksista. Grafeenikerros muodostuu heksagonaaliseksi rakenteeksi järjestäytyneistä toisiinsa sitoutuneista  $sp^2$ -hybridisoituneista hiiliatomeista, jossa hiili-hiili -välinen etäisyys on 0,14 nm (kuva 19). [50]



**Kuva 19.** Hiiliatomien heksagonaalinen järjestäytyminen grafeenissa. Johdettu lähteestä [50].

Grafeenilla on erinomaiset sähköiset, termiset, mekaaniset, elektroniset ja optiset ominaisuudet. Se on ohuin tunnettu materiaali ja vahvin koskaan mitattu materiaali 125 GPa murtolujuudella. Sillä on korkea optinen läpäisevyys ja korkea elastisuus 1100 Gpa Youngin modulilla. Se on bioyhteensopiva ja huokoinen aine. [50]

Grafeenia voidaan pitää kaikkien hiilipohjaisten materiaalien perustana ideaalisen kaksikulotteisen rakenteensa ansiosta, sillä siitä voidaan käärriä nollakulotteinen fullereeni, pyöritellä yksikulotteinen hiilinanoputki tai se voidaan pinota kolmikulotteiseksi grafiitiksi. [50]

Grafeenin muuntamista grafeenioksidiksi (GO:ksi) käytetään niin kutsuttuna työkaluna, jonka avulla esimerkiksi prosessoitavuus, liukoisuus ja konjugoitavuus-ominaisuuksia saadaan paremmiksi. Lähtökohtaisesti puhdas grafeeni ilman happea olisi sähkönjohtavuuden kannalta kuitenkin paras. [5]

#### 3.4.1.1 Grafeenioksidi

GO on grafeenin yksi tärkeimmistä muodoista. Se sisältää useita happea sisältäviä reaktiivisia funktionaalisia ryhmiä, jotka mahdollistavat kemiallisen funktionalisoinnin. [5] Se voi toimia isäntämatriisina alifaattisille hiilivedyille, hydrofiilisille molekyyleille, polymeereille sekä siirtymämetalleille. [51] GO:n rakenne on hyvin monimutkainen, ja sen karakterisointi on osoittautunut hyvin hankalaksi muun muassa rakenteen amorfiisuuden vuoksi. [5] GO:n hydrofiilisyyden mahdollistaa aineen dispergoitumisen useisiin liuottimiin ja veteen. Se on tärkeä ominaisuus, jos halutaan sekoittaa GO:a keraamisen tai polymeerisen matriisin kanssa esimerkiksi sähköisten tai mekaanisten ominaisuuksien parantamiseksi. [52]

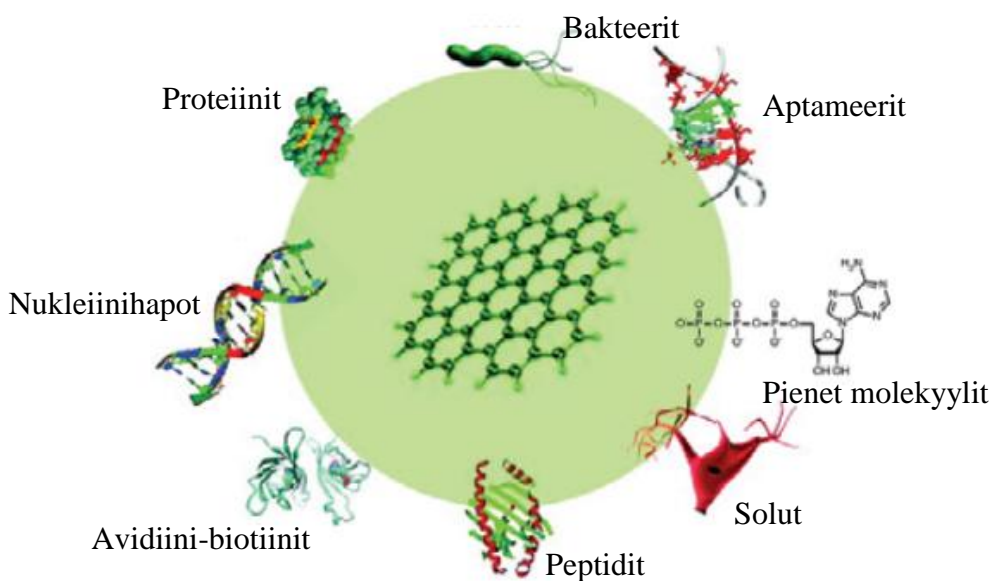
GO:n yksi tärkeimmistä reaktioista on sen pelkistäminen grafeenin kaltaiseksi (rGO) aineeksi, sillä GO on sähköisesti eristävä materiaali, eli täydellisesti hapetettu grafeeni ei johda sähköä. [5] Toisaalta GO:a voidaan pitää sähköisten ominaisuuksiensa puolesta hybridimateriaalina, sillä sen rakenteessa on johtavia  $\pi$ -tiloja,  $sp^2$ -sitoutuneita hiiliatomeita, sekä suuria energia-aukkoja  $sp^3$ -sitoutuneiden hiilten  $\sigma$ -tilojen välissä.

Grafeenilta nämä energia-aukot puuttuvat, minkä vuoksi se ei ole fluoresoiva materiaali. GO:n rakenteen energia-aukot sekä heterogeeninen rakenne tekevät sen sijaan fluoresenssin mahdolliseksi. Optisten sovellusten kannalta fluoresenssi voi tarjota tulevaisuudessa merkittäviä mahdollisuuksia esimerkiksi solukuvantamisen ja lääkeaineiden kontrolloidun kuljetuksen aloilla. [53]

### 3.4.1.2 Käyttö ja sovelluskohteet

Grafeenin ja sen johdannaisien ainutlaatuiset ominaisuudet, kuten kemiallisesti funktionalisoituvat pinnat, fluoresenssi ja voimakas UV:n absorptiokyky tekevät siitä lupaavan materiaalin biosensori-, lääkkeen luovutus-, ja kudosteknologian sovelluksille sekä elektroniikkateollisuuteen. [54]

Grafeeni ja sen johdannaiset voivat toimia myös biologisissa systeemeissä kantajamateriaaleina esimerkiksi bakteereille, aptameereille (oligonukleotidi tai peptidi), pienille biomolekyyleille, soluille, peptideille, avidiini-biotiineille, nukleiinihapoille ja proteiineille, kuten kuvassa 20 on havainnollistettu. Grafeeniin sitoutuminen tapahtuu joko kovalenttisella sidoksella tai ei-kovalenttisen vuorovaikutuksen välityksellä, kuten vetysidoksella, hydrofobisesti tai elektrostaattisella vuorovaikutuksella. [55]



**Kuva 20.** Grafeenin ja -johdannaisien biofunktionalisointi. Johdettu lähteestä [55].

Kemiallisesti johdetusta grafeenista on valmistettu myös nanokomposiitteja yhdessä PVA:n kanssa liuosprosessoinnin ja muottipuristuksen avulla. Grafeenihiutaleet sekoittuvat polymeerimatriisiin hyvin niiden kemiallisen funktionalisoinnin jälkeen, ja näillä johtavilla polymeerikomposiiteilla on ainutlaatuiset mekaaniset, sähköiset ja optiset ominaisuudet. Grafeeni/PVA -komposiitin valmistuksessa useissa eri sekoitusvaiheissa hyödynnettiin sonikaatiota eli ultraäänelle altistamista homogeenisten liuosten aikaansaamiseksi. [56] Taulukossa 3 on esitetty yhteenveto grafeenin ja sen johdannaisen grafeenioksidin bioteknologisista sovelluksista.

**Taulukko 3.** Grafeeni ja grafeenioksidi bioteknologian sovelluksissa. Johdettu lähteestä [55].

Sovelluskohde	Grafeenin muoto	Edut
<i>Lääkkeen luovutus</i>	GO ja rGO -hiutaleet	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Bioyhteensopiva, fysiologisesti liukeneva, stabiili</li> <li>• Voidaan liittää erilaisia molekyylejä</li> </ul>
<i>Kudosteknologia</i>	Grafeenikalvot / GO ja rGO -hiutaleet	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Bioyhteensopiva</li> <li>• Elastinen ja joustava</li> <li>• Mukautumiskykyinen</li> <li>• Toiminnallinen</li> </ul>
<i>Molekyylinen kuvantaminen</i>	GO ja rGO -hiutaleet	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Erittäin bioyhteensopiva, fysiologisesti liukeneva, matala solumyrkyllisyys</li> <li>• Optiset ominaisuudet</li> <li>• Kuvantamistehokkuus</li> </ul>
<i>Elektrokemialliset biosensorit</i>	Grafeenikalvot / rGO-hiutaleet	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Matala varauksensiirto-resistanssi</li> <li>• Nopea elektroninsiirtokinetiikka</li> <li>• Matala taustakohina</li> <li>• Korkea signaali-kohinasuhde</li> </ul>
<i>Optiset biosensorit (fluoresenssi resonanssi energian siirto)</i>	GO-hiutaleet	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Matala taustakohina</li> <li>• Korkea signaali-kohinasuhde</li> <li>• Suoja entsymaattiselta hajoamiselta</li> <li>• Kyky kuljettaa elävissä soluissa ja in vivo-systeemeissä</li> </ul>
<i>Sähköiset biosensorit (FET-transistori)</i>	Grafeenikalvot	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Matala lämpö- ja sähkökohina</li> <li>• Matala havaitsemisraja</li> <li>• Kaksinapaisuus</li> </ul>
<i>Bioelektroniikka, implantit</i>	Grafeenikalvot	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Elektroniliikkuvuus</li> <li>• Bioyhteensopiva</li> <li>• Joustava, mukautuva</li> </ul>
<i>Transmissioelektronimikroskopia (TEM)</i>	Grafeenikalvot	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Atomipaksuus</li> <li>• Hyvä kontrasti</li> <li>• Orgaanisten molekyyliden suora kuvantaminen</li> <li>• Atomitasoisen visualisoinnin staattisista ja dynaamisista ilmiöistä</li> </ul>

Jotta saadaan laboratorioissa tutkituista menetelmistä kaupallisia tuotteita, on kehitettävä teollisen mittakaavan menetelmiä puhtaan ja virheettömän grafeenin tuottamiseksi. Grafiitin eksfoliaatio sopivissa stabilointiliuoksissa on osoittautunut lupaavimmaksi virheettömien grafeeninanolevyjen valmistusmenetelmäksi. Tällä menetelmällä tuotettua grafeenia voidaan hyödyntää niin komposiiteissa kuin johtavissa pinnoitteissakin. [57] Useita muitakin hyviä menetelmiä on raportoitu grafeenikerrosten syntetisoimiseksi, kuten esimerkiksi kemiallinen kaasufaasipinnoitusmenetelmä ja epitaksiaalinen kasvatus. [50]

### **3.4.2 Hiilimusta**

Hiilimusta eli kimrööki luokitellaan yleisesti epäorgaanisiin väriaineisiin. Sitä tuotetaan palamisreaktion avulla tai nestemäisen tai kaasumaisen hiilivedyn lämpöhajoamisen kautta kontrolloiduissa olosuhteissa. Tärkein tuotantotapa on maakaasusta johtamalla. [58] Yli 90 % tuotetusta hiilimustasta on nokimustaa, jota käytetään kumi- ja muoviteollisuuden raaka-aineeksi. Muita teollisesti valmistettuja hiilimustan muotoja ovat uuninoki, lamppumusta, kaasumusta eli kanavanoki ja asetyleeninoki. Erilaiset teolliset prosessit tuottavat erilaista hiilimustaa vaihtelevine ominaisuuksineen. [59] Hiilimustan tärkeimmät ominaisuudet ovat partikkelikoko, rakenne ja pintakemia. [58]

#### **3.4.2.1 Rakenne ja ominaisuudet**

Hiilimusta on hienojakoista puhdasta hiiltä. Se on amorfisen hiilen muoto, ja sillä on korkea pinta-alan ja tilavuuden suhde. [60] Hiilimustat luokitellaan yleisesti teollisuuden vaatimien standardien mukaan. johon vaikuttaa partikkelikoko, pinta-ala, keskimääräinen aggregaattimassa, rakenne ja kemiallinen koostumus. Hiilimustassa voi esiintyä epäpuhtauksia, kuten aromaattisia yhdisteitä, jotka saattavat heikentää lopputuotteen fysikaalisia ominaisuuksia. Suuren pinta-aktiivisuutensa vuoksi se saattaa absorboida epäpuhtauksia itseensä jo valmistusvaiheessa. [61]

Hiilimustan rakenne koostuu pyöreistä erittäin hienojakoisista partikkeleista, joilla on erittäin suuri taipumus liittyä toisiinsa muodostaen ketjumaisia aggregaatteja. Hiilimusta-aggregaateista voidaan määrittää ketjun halkaisija, aggregaattiketjun haaroittuneisuus sekä aggregaatin absorptiokyky. Ketjun haaroittuneisuus määrittää aggregaatin kokoa ja ketjun jäykkyysominaisuuksia. [61]

#### **3.4.2.2 Käyttö ja sovelluskohteet**

Hiilimustaa käytetään yleisesti lujittavana täyteaineena tai pigmenttinä kumi- ja muovituotteissa ja pinnoitteissa. Rengasteollisuudessa hiilimustaa käytetään vahvistamaan kumia. Rengas- ja kumituotteet käsittävät suurimman osan lopputuotteista, noin 90 % hiilimustan maailmanmarkkinoista. [60] Loput 10 % menee muovien, maalien, musteen ja muiden sovellusten raaka-aineeksi. Se on hyödyllinen raaka-aine muovituotteissa, sillä sen musta väri on erinomainen suoja-aine UV-säteilyä vastaan, ja lisäksi sillä voidaan vaikuttaa polymeerin sähkönjohtokykyyn. [61]



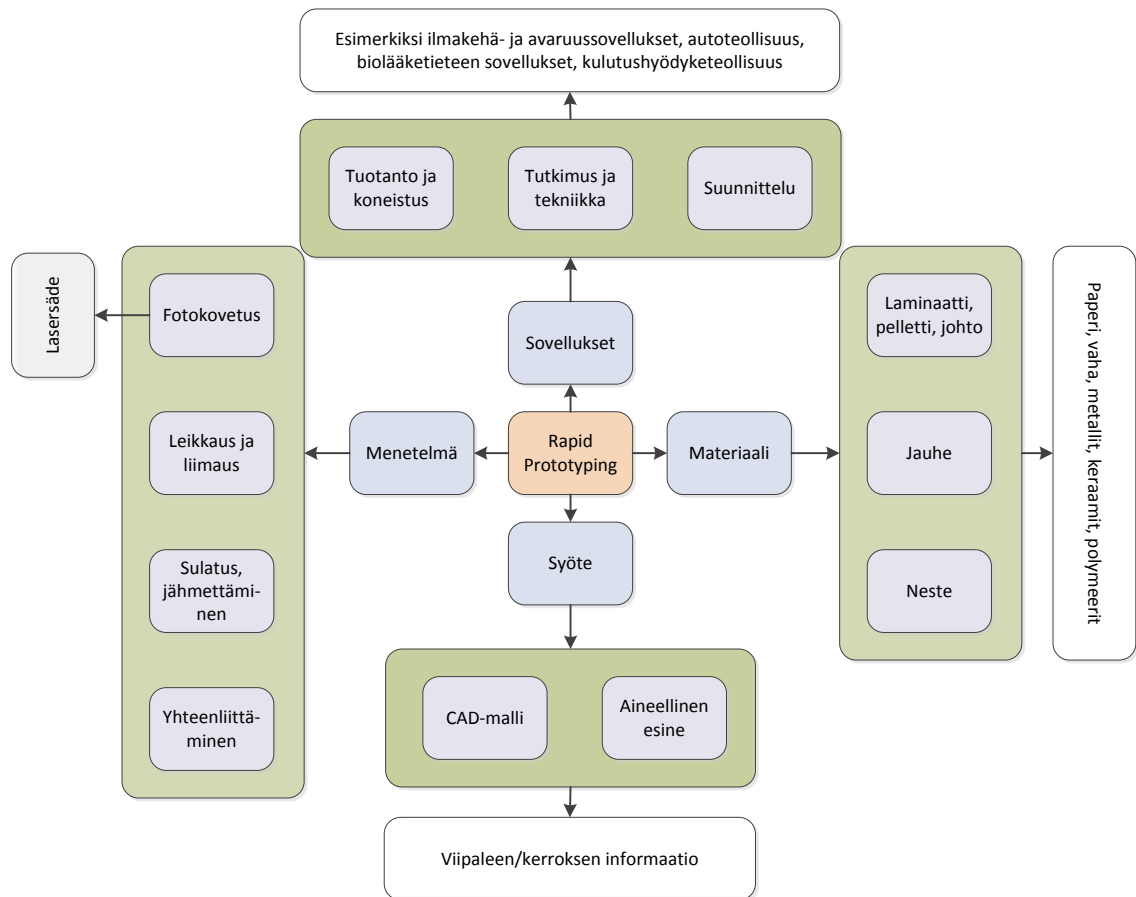
## 4 RAPID PROTOTYPING

Kilpailu maailmanmarkkinoilla on kasvanut viime vuosikymmeninä merkittävästi. On yhä tärkeämpää, että uudet tuotteet saavuttavat markkinat yhä nopeammin ennen kilpailijoita. Tuotteiden kiireellisempi kaupallistaminen vaikuttaa myös tuotteiden suunnitteluun, valmistukseen ja testaukseen. Kaikkien valmistusprosessiin liittyvien vaiheiden tulisi sujua entistä tehokkaammin. Tehokas toimintatapa vaatii jatkuvasti uusia työkaluja ja teknologisia ratkaisuja. Tietokoneohjelmistot ovat tulleet ratkaisevaksi tekijäksi uusien tekniikoiden ja nopean tuotekehityksen maailmassa. Tämän uuden kehityssuunnan avuksi on syntynyt RP-teknologia. [6] RP eli suomeksi pikavalmistus koostuu erilaisista menetelmistä, joissa CAD (Computer Aided Design) -aineiston avulla valmistetaan fyysisiä malleja ja kappaleita materiaalia lisäävillä valmistustekniikoilla (Additive Manufacturing). [62]

### 4.1 Rapid prototypingin toimintaperiaate

Ensimmäinen RP-menetelmä kaupallistettiin vuonna 1988. Se koostuu kolmesta osasta, joita ovat prototyypin toteutussuunnitelma, prototyypin muoto sekä prototyypin ilmentymä (karkea esitys vai täsmällisesti toistettava tuote). Prototyyppi voi olla ainoastaan esitys tavoitellusta tuotteesta, tai malli, jonka avulla on tarkoitus ratkaista ongelmakohtia tuotekehitysprosessissa. [6]

Kaikki RP-menetelmät sisältävät neljä eri vaihetta (kuva 21), joita ovat syöte, materiaali, menetelmä ja sovellukset. Käytetty materiaali riippuu esimerkiksi sovellettavasta valmistusmenetelmästä ja sovelluskohteista. Se voi olla joko kiinteää, nestettä tai jauhetta. Jokainen menetelmä alkaa kuitenkin syöttestä, joka on tietokoneavusteinen malli tai esitys valmistettavasta prototyypistä. Prototyyppi ei välttämättä ole kaupallistettava lopputuote, vaan se voi olla fyysinen esitys jostakin tuotekehitysprosessin vaiheesta, matemaattisesta mallista tai yksittäinen osa valmistettavasta lopputuotteesta. [6]



**Kuva 21.** Rapid prototyping -teknologian kaaviokuva. Johdettu lähteestä [6].

#### 4.1.1 Tietokoneavusteisesta suunnitelmasta tuotteeksi

Seuraavan kuvan 22 kahdeksanvaiheinen prosessi soveltuu yleisesti kaikille lisääville valmistusmenetelmille. Eri tekniikat saavat aikaan pientä variaatiota prosessin kulkuun etenkin sovelluksen suunnitteluvaiheeseen. Prosessi lähtee pääsääntöisesti kuitenkin liikkeelle CAD-aineistosta ja päätty valmiiseen sovellukseen.



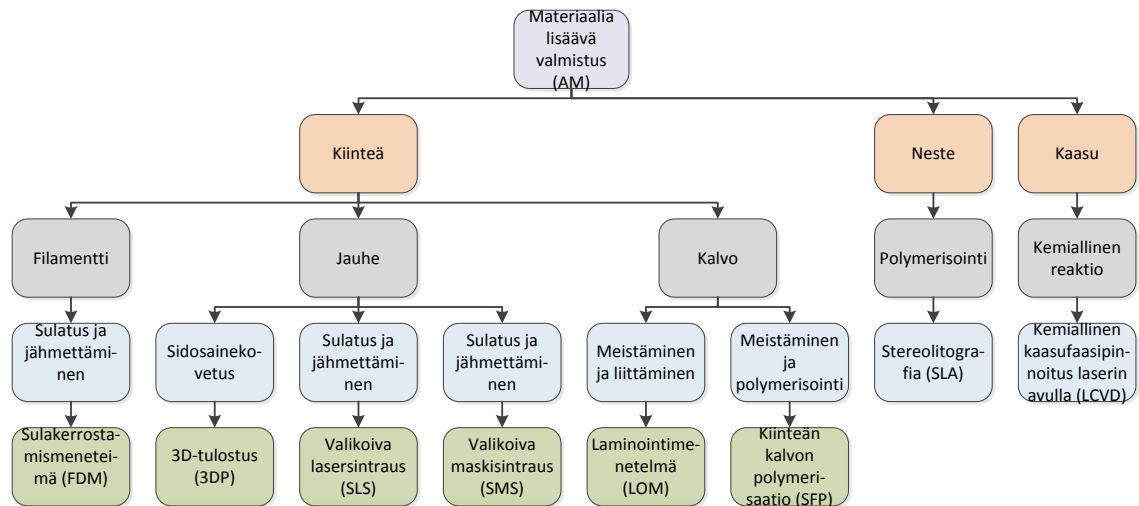
**Kuva 22.** Lisäävän valmistustekniikan kahdeksan eri vaihetta. Johdettu lähteestä [63].

Ensimmäinen vaihe minkä tahansa tuotteen valmistusprosessia on ideoiden luominen valmistettavan kappaleen ulkomuodosta, toiminnoista ja sovelluskohteesta. Materiaalia lisäävissä valmistusmenetelmissä on tärkeää, että malli kuvataan tietokoneelle kolmiulotteisena CAD-mallina. CAD-aineisto muunnetaan STL-formaatiksi ja tieto siirretään valmistuslaitteita ohjaaville tietokoneille. Näiden tietokoneiden päätehtävä on varmistaa, että valmistettavan kappaleen suunnitelma on virheetön. Tietokoneohjelman visualisointityökalu auttaa käyttäjää tulkitsemaan, ja tarvittaessa muokkaamaan valmistettavan osan yksityiskohtia. [63]

Tämä jälkeen alkaa varsinainen valmistusprosessi. Kaikkien materiaalia lisäävien valmistusmenetelmien perustoimintaperiaate ja laitteiston perusrakenne on samankaltainen, ja kaikki menetelmät toistavat prosessia kunnes kappale on valmis tai valmistusmateriaali loppu. Muissa tapauksissa kone hälyttää. Joissakin tapauksissa valmistettava kappale vaatii valmistusvaiheeseen erillisen muotin tai tukirakenteen, ja jälkikäsittelyn varsinaisen valmistusprosessin jälkeen. Kaikissa tapauksissa kappale kuitenkin aluksi poistetaan koneesta olevasta erillisestä valmistusalustasta ja puhdistetaan. Puhdistusprosessia voidaan pitää varsinaisen jälkiprosessoinnin esivaiheena. Jälkiprosessoinnin tavoitteena on viimeistellä osa käyttötarkoitukseensa sopivaksi. Jälkiprosessointivaiheita voivat olla esimerkiksi kiillotus, hionta tai pinnoitus. [63]

## 4.2 Rapid prototyping -tekniikat

Tässä alaluvussa on esitelty RP:n päätekniikat: kolmiulotteinen tulostus, stereolitografia, valikoiva lasersintraus, valikoiva maskisintraus, sulakerrostamismenetelmä sekä kappaleen laminointi-menetelmä. [6] Alla on kaavio (kuva 23) kullekin menetelmälle sopivasta materiaalin muodosta.



**Kuva 23.** Yleiskatsaus materiaalia lisäävistä valmistusmenetelmistä. Johdettu lähteestä [64].

### 4.2.1 Kolmiulotteinen tulostus

Kolmiulotteinen tulostus (3D-tulostus) mahdollistaa monimutkaistenkin kappaleiden tulostamisen suoraan digitaalisista malleista. Menetelmällä on mahdollista valmistaa täsmälleen asiakkaan toiveiden mukainen räätälöity tuote. Terminä 3D-tulostuksella tarkoitetaan kolmiulotteisten kappaleiden nopeaa tuotantoa digitaalisen kolmiulotteisen mallin (CAD) pohjalta. 3D-tulostuksessa myöhempien vaiheiden prosessointi ei vaikuta aikaisempien vaiheiden valmistukseen. 3D-tulostus ei vaadi hienojauhatusta tai jälki-muovausta. [65]

3D-tulostimessa materiaali tai muste luo kolmiulotteisen kappaleen kerros kerrokselta. Jokaisen kerroksen poikkileikkaus on määritelty erikseen tietokoneohjelmalla. Kerrosten valmistaminen riippuu tulostimesta. Materiaalina voidaan käyttää jauhetta, joka kovetetaan nestemäisellä sidosaineella tai laserin avulla. Jotkut 3D-tulostimet käyttävät valoa ja fotoherkkiä hartseja, tai muita termoplastisia polymeerejä kappaleiden luomiseen. Joka tapauksessa kun yksi kerros on valmis, se lasketaan millimetrin murto-osa alaspäin ja lisätään uusi materiaalikkerros seuraavan kerroksen valmistamista varten. [65]

Yksi 3D-tulostuksen merkittävimmistä haasteista on se, että kerrosten valmistusvaiheessa atomit yhdistyvät ennalta arvaamattomalla tavalla. Korkealaatuisesta digitaalisesta CAD-mallista huolimatta, kappale voi romahtaa valmistusvaiheessa. 3D-tulostimet ovat tästä huolimatta tarkempia ja monikäyttöisempiä kuin mikään muu val-

mistusmenetelmä. Digitaalinen maailma tarjoaa mitä joustavimpia ja luovempia ratkaisuja, joissa vain ihmisen mielikuvitus on rajana. [66]

3D-tulostus on saavuttanut myös biolääketieteen alan. Ihmiskehon monimutkainen anatomia ja sen yksilölliset vaihtelut tekevät 3D-tulostuksesta merkittävän valmistusmenetelmän, jota kirurgit voivat hyödyntää yksilöllisten ratkaisujen mallintamisessa. 3D-tulostus lääketieteellisissä sovelluksissa jakautuu mallien luomiseen, kirurgiseen suunnitteluun ja harjoitteluun sekä implanttien ja proteesien valmistamiseen. [67]

#### **4.2.1.1 Uusi MultiFab-tulostin**

Uudet ”MultiFab” 3D-tulostimet voivat tulostaa jopa 10 materiaalia samanaikaisesti. Tyypilliset 3D-tulostimet ovat rajoittuneet tulostamaan vain yhtä tai korkeintaan kahta materiaalia samanaikaisesti, mutta Massachusettsin teknillisen korkeakoulun Computer Science and Artificial Intelligence Laboratory -tutkimuslaitoksen tutkijoiden kehittämä uuden teknologian tulostin on ensimmäinen 3D-tulostin joka hyödyntää konenäköä. Kappale tunnistetaan muodon ja muiden visuaalisten ominaisuuksiensa perusteella tunnistusalgoritmien avulla. [68]

Tämä uudenlainen menetelmä tarjoaa kaksi merkittävää etua perinteiseen 3D-tulostustekniikkaan nähden. Ensinnäkin ”MultiFab” kalibroitu ja korjaa havaitsemansa virheet itsestään, vapauttaen näin ollen käyttäjän teknillisten hienosäätöjen tekemiseltä. Systemi saa palautetta kunkin kerroksen tulostumisesta ja mahdollisista virheistä, ja käynnistää niiden avulla tarvittavat korjausohjelmat. Toiseksi, ”MultiFab” tarjoaa käyttäjilleen mahdollisuuden monimutkaisten komponenttien, kuten virtapiirien ja antureiden, tulostamiseen suoraan valmiiksi kappaleiksi. Uuden menetelmän avulla on mahdollista valmistaa kappaleita, jotka ennen ovat olleet liian monimutkaisia tulostettaviksi. [68]

Monien eri materiaalien tulostaminen samanaikaisesti on teknillisesti haasteellista. Eri-laiset materiaalit tulee tulostaa kullekin ominaisella tavalla, ottaen huomioon esimerkiksi paine- ja lämpötilaolosuhteet. Perinteisissä menetelmissä monimutkaisten kappaleiden osat tulostetaan kukin erikseen, ja kootaan myöhemmin yhteen. ”MultiFab” tarjoaa mahdollisuuden jopa 10 materiaalin samanaikaiseen tulostamiseen, ja monimutkaistenkin rakenteiden valmistamiseen kerralla lopullisiksi tuotteiksi. Tämä uudenlainen teknologia skannaa alustalle asetetun komponentin geometrian, ja hyödyntää tietoja tulostaessaan kappaletta. Perinteiset menetelmät, jotka tulostavat useampaa kuin yhtä materiaalia kerrallaan, hyödyntävät ekstruusiota. ”MultiFab” sen sijaan sekoittaa mikroskooppiset fotopolymeeripisarat yhteen, ja toimittaa ne kirjoitinpäähän läpi, aivan kuten perinteiset toimistotulostimet. Uudenlaisen ”MultiFab” teknologian avulla tuotteiden vieminen markkinoille sujuu entistä tehokkaammin ja nopeammin. [68]

#### **4.2.2 Stereolitografia**

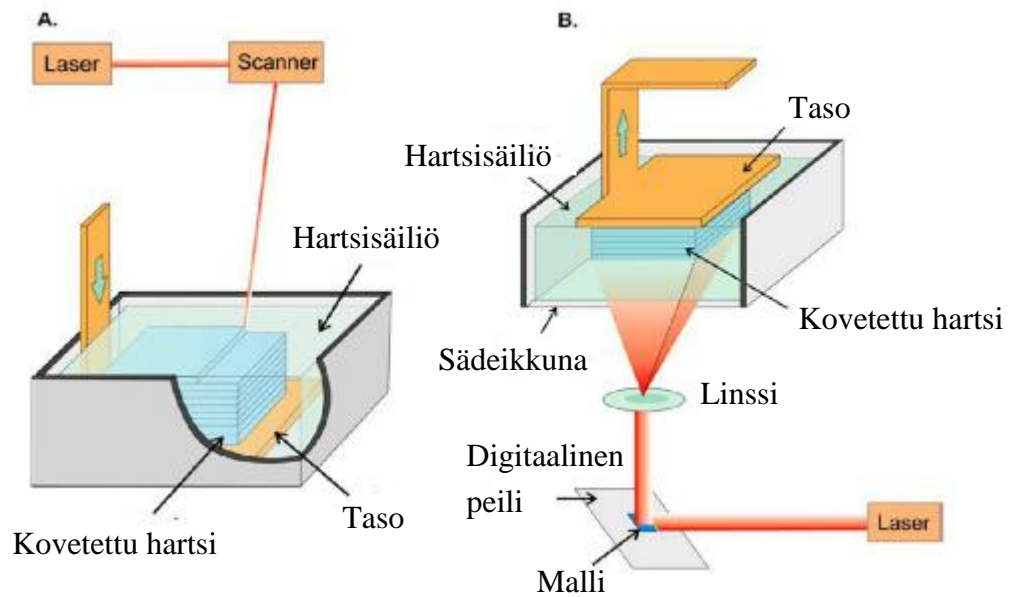
Stereolitografia (Stereolithography, SLA) on eniten tutkittu nopean koerakentamisen menetelmä. Se on kaupallistettu vuonna 1987, joten se toimii edelläkävijänä muille ad-

ditiivisille prosessointitekniikoille ollessaan ensimmäinen kaupallistettu nopea koerakentamismenetelmä. Stereolitografiassa hauteen pinta täytetään nesteellä, valoherkällä hartsilla, joka läpivalaistaan laserilla. Laser kovettaa monomeerin ennalta määritetyltä tunkeutumisvytydeltä. Tämän jälkeen alusta lasketaan, uusi hartsi lisätään ja seuraava kerros valmistetaan. Ympäröivä hartsi ei tue kappaletta mekaanisesti, joten tukirakenteen läsnäolo on prosessin aikana välttämätön. [64]

Menetelmällä pyritään tulevaisuudessa saavuttamaan yhä korkeampia resoluutioita tutkimalla ristikonjugoituvia fotoinitiaattoreita sisältävien hartsien käyttömahdollisuuksia. SLA-menetelmä edellyttää fotosensitiivisten hartsien käyttöä. Varjopuolena näillä materiaaleilla on niiden kohtalaisen heikot mekaaniset ominaisuudet. Tämän vuoksi sovellukset ovat rajoittuneet pitkälti prototyyppien tuotantoon, joilla toiminnallisuus on kohtalaisen suppea. SLA on kuitenkin nopea ja tarkka teknologia, minkä vuoksi sitä on käytetty lääketieteellisessä tekniikassa yksilöllisten luurankomallien kehittämiseen. Tarvittava informaatio saadaan potilasdatasta, ja näin voidaan parantaa esimerkiksi leikkausta edeltävää suunnitteluvaihetta. [64]

Uusia biologisesti yhteensopivia ja biohajoavia fotopolymeerejä tutkitaan jatkuvasti, sillä niistä on valtava hyöty solutason luunkorvausmenetelmissä. Huokoisia rakenteita pystytään valmistamaan potilasdatan avulla. Kaupallisesti saatavilla olevia kiinnostavia hartseja ovat muun muassa polypropyleeni (PP), akryylnitriili/butadieeni/styreeni (ABS) ja polykarbonaatti (PC). SLA tekniikka on jatkuvan kehityksen alla, jotta saavutetaan entistä tehokkaampia prosesseja ja vaativampiin käyttötaroituksiin soveltuvia kappaleita. Myös materiaalitutkimus toimii aktiivisesti uusien hartsien parissa. [64]

SLA-teknologian kaksi valmistusstrategiaan perustuvaa päätyyppiä ovat haudekonfiguraatio-menetelmä, sekä kerroskonfiguraatio-menetelmä (kuva 24). Molemmissa tekniikoissa laseria ohjataan heijastumien ja mahdollisien linssien avulla, ja kappale kovetetaan kerros kerrokselta. [69]



**Kuva 24.** A) suora/laser kovettamismenetelmä (haudekonfiguraatio), B) heijastumiseen perustuva kovettamismenetelmä (kerroskonfiguraatio). Johdettu lähteestä [69].

Suora laser -menetelmä sisältää liikkuvan alustan, säiliön (hauteen) nestemäiselle hartseille, UV-valolähteen ja tietokoneliitännän. Heijastumiseen perustuvassa kovettamismenetelmässä on niin ikään liikkuva alusta, hartsisäiliö, tietokoneliitäntä, UV-valolähde, sekä lisäksi ”suoja”, joka toimii digitaalisena peililaitteena joka sallii yksittäisen kerroksen välittömän kovettumisen. [69]

#### 4.2.3 Valikoiva lasersintraus

Valikoiva lasersintraus (Selective Laser Sintering, SLS) on jauhepohjainen 3D-mallien valmistusmenetelmä. SLS-menetelmässä käytetään suurtehoista laseria kovettavien alueiden yhteensulattamiseen. SLS-prosessissa jauhekerros levitetään tasaiseksi rullan avulla, jonka jälkeen se kuumennetaan lähelle jauheen sulamispistettä tarvittavan laserannostelun vähentämiseksi. Ensimmäisen kerroksen valmistuttua, alusta lasketaan määrätyle korkeudelle, ja toisen kerroksen jauheet voidaan lisätä, tasoittaa ja lasersintrata edelliseen tasoon kiinni. Sintrautumattomat osat tarjoavat tuen kappaleen valmistusprosessille, ja ne poistetaan 3D-rakenteen valmistuttua. Vaiheita toistetaan kunnes 3D-malli on valmis. [69]

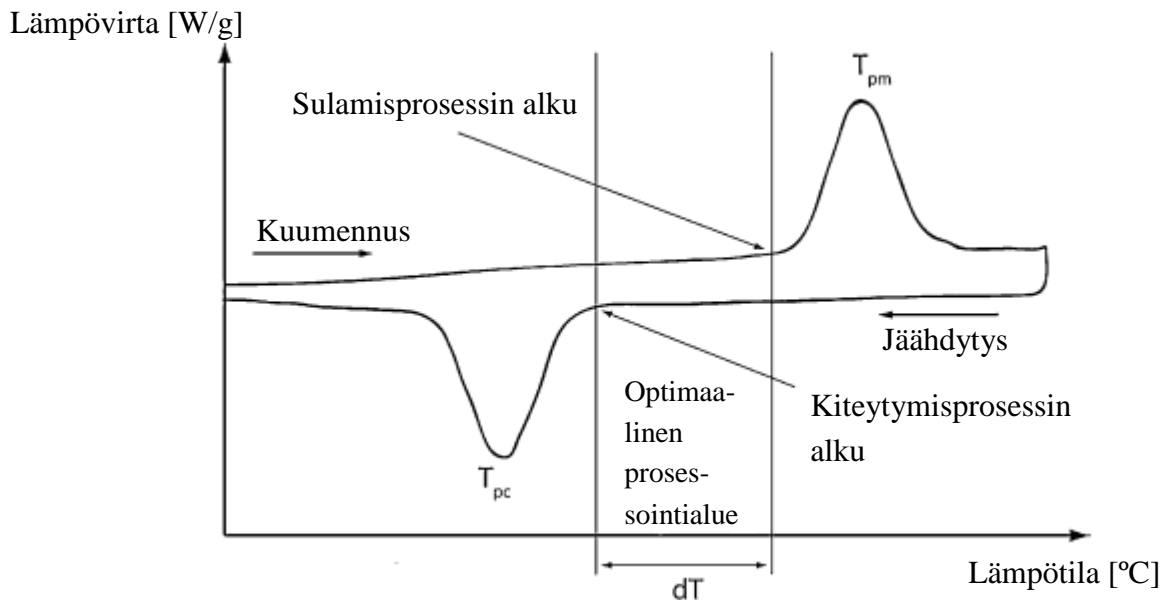
SLS-menetelmän etuna on kyky valmistaa mekaanisesti kestäviä kappaleita monista eri materiaaleista. Yleisimmin käytettyjä polymeerejä ovat polyamidi (PA), polystyreeni (PS), polykarbonaatti (PC), polyvinyylikloridi (PVC) ja akryylnitriilibutadienistyreeni (ABS). Lisäksi metalli- ja keraamijauheet ovat hyvin yleisesti käytössä. SLS-menetelmässä nestemäisiä sidosmateriaaleja ei tarvita. [69]

Laserin käyttö nostaa sulamiseen tarvittavaa lämpöenergiaa paikallisesti. Kiteiden sulamisen ja kiteytymislämpötilan välisen hystereesin vuoksi, sulaneet alueet esiin-

tyvät kiinteässä jauheessa pidemmän aikaa, eli prosessin aikana materiaalissa esiintyy kaksi erilaista faasia samanaikaisesti. Kun kaikki kerrokset on sintrattu, kappale jäähdytetään tasaisesti jännitteiden ja deformaatioiden välttämiseksi. [64]

Differentiaalinen pyyhkäisykalorimetria (DSC) on termoaanalyttinen menetelmä, jonka avulla tutkitaan esimerkiksi polymeerinäytteen sulamislämpötilaa, sulamisenentalpiaa ja kiteisyyttä. [70] Tuntemalla käytettävän materiaalin DSC-ominaisuudet voidaan SLS-prosessin parametreja ohjata tarkoituksenmukaisesti hyvän lopputuloksen aikaansaamiseksi. [64]

Tutkittavan materiaalin sulamis- ja kiteytymislämpötilan välisen alueen tulisi olla mahdollisimman suuri optimaalisten prosessoitavuusominaisuuksien saavuttamiseksi. Sulamisalueen tulisi olla kuitenkin mahdollisimman pieni, jotta prosessoitava materiaali sulaa mahdollisimman nopeasti altistuttuaan lasersäteilylle. Toisaalta sulamisenentalpian tulisi olla mahdollisimman korkea, sillä kiinteä- ja nestefaasin erottuminen vaatii korkeaa aktivointienergiaa. Näiden vaatimusten kannalta polyamidi 12 (PA12) on lupaava polymeeri SLS-prosessille sen erittäin alhaisen sulamislämpötilan ja lämmönjohtokyvyn ansiosta. Tällä polymeerillä sulamis- ja kiteytymislämpötilan välinen ero on myös suuri, kuten kuva 25 sen osoittaa. Vaikka SLS-menetelmä on lupaava teknologia massatuotantoa silmällä pitäen, sen merkittävin varjopuoli toistaiseksi on käytettävien materiaalien rajoittunut kirjo. [64]



**Kuva 25.** DSC-käyrä PA12 sulamiselle ja kiteytymiselle.  $T_{pm}$  on polymeerin sulamislämpötila ja  $T_{pc}$  on sen kiteytymislämpötila. Johdettu lähteestä [64].

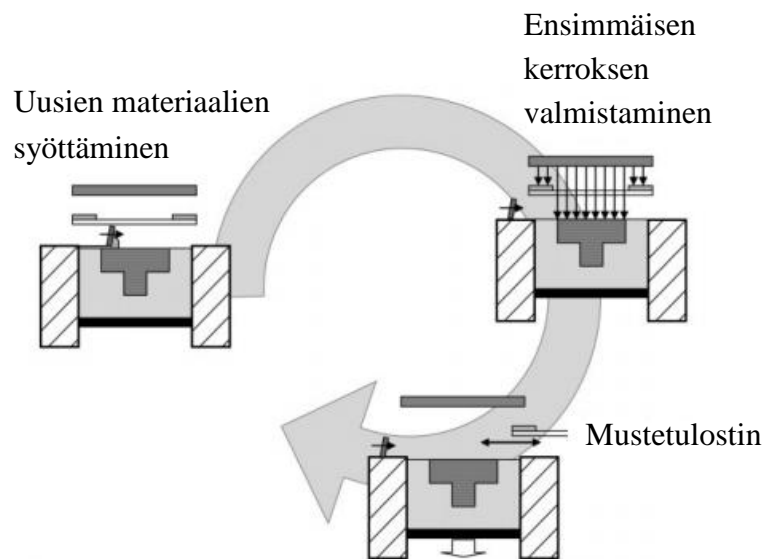
#### 4.2.4 Valikoiva maskisintrous

Valikoiva maskisintrous -menetelmä (Selective Mask Sintering, SMS) on kaupallisilla markkinoilla kohtalaisen uusi materiaalia lisäävä valmistustekniikka. Se on jauhe- ja



säteilypohjainen prosessi, jonka avulla voidaan valmistaa monimutkaisia polymeerikapaleita kerros kerrokselta ilman minkäänlaisia lisämuotteja tai työkaluja. Perinteiseen SLS-menetelmään verrattuna, SMS-menetelmässä jauhekerroksia ei sulateta lasersäteen avulla, vaan kaksikulotteisella laajakaistaisella infrapunasäteilyllä. Täten kerroksen valmistusaika on riippumaton materiaalin pintakemiasta. [71]

SMS-menetelmä (kuva 26) kehitettiin vuonna 1996, ja ensimmäiset koneet kaupallistettiin vuonna 2005. Prosessi alkaa viipaleesta otetun negatiivikuvan tulostamisesta lasialustalle. Tämä niin kutsuttu maski sijoitetaan emitterin ja jauheen väliin. Kerroksen yhteenliittymisen varmistamiseksi materiaalilta vaaditaan korkeaa pintajännitysominaisuutta. Kun ensimmäinen kerros on sintrattu, kokoonpanokammiota lasketaan 50-120  $\mu\text{m}$ , riippuen jauhepartikkelin geometriasta ja koosta. Tämän jälkeen lisätään seuraavaa kerrosta varten uusi jauhekerros ja valmistetaan uusi kerros edellisen päälle. Samanaikaisesti lasialusta siirretään sivuun, jotta edellisen kerroksen negatiivikuva voidaan vaihtaa uuteen. Tämän jälkeen lasialusta siirretään takaisin kokoonpanokammioon. Prosessia toistetaan kunnes haluttu kappale on valmis. SMS-menetelmän merkittävin etu on valmistusajan lyheneminen ja osakustannusten pienentyminen infrapunateknologian ansiosta verrattuna laseravusteiseen SLS-teknologiaan. [64]



**Kuva 26.** Kaaviokuva valikoivasta maskisintraus -prosessista. Johdettu lähteestä [64].

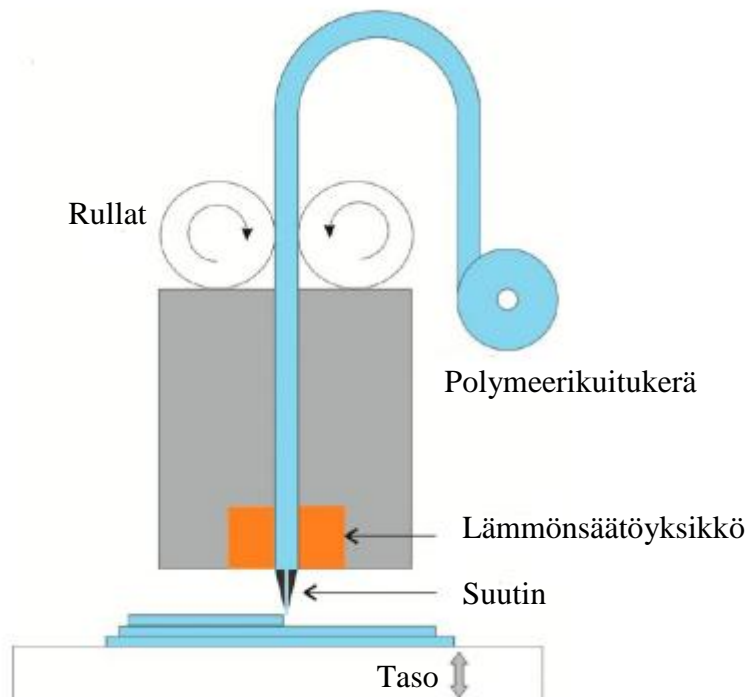
#### 4.2.5 Sulakerrostamismenetelmä

Sulakerrostamismenetelmä (Fused Deposition Modeling, FDM) on yksi laajimmin käytetty koerakentamismenetelmä. 3D-malli valmistetaan ekstruusiolla termoplastisesta materiaalista kerrostamalla osittain sulanut materiaali alustaan vaihteittain kerros kerrokselta. Menetelmä on kaupallistettu vuonna 1991, jonka jälkeen se on kasvanut yhdeksi tärkeimmistä nopean koerakentamisen teknologioista. Prosessi vaatii toimiakseen sekä rakenne- että tukimateriaalin. Molemmat materiaalit sulatetaan lämpöplastisointiyksikössä ja puristetaan ekstruuderin suulakkeen läpi alustan päälle. FDM-tekniikalla on

mahdollista valmistaa 0,1 mm korkeita kerroksia, joiden minimi seinämäpaksuus on 0,5 mm luokkaa. [64]

FDM-tekniikan ideaalisia tarkastelun kohteita ovat lämpötila, kemiallinen altistus, tarkkuus ja mekaaninen kuormitus. Menetelmä soveltuu hyvin insinööritekniikassa käytettäville malleille ja toiminnallisuuden testaukseen käytettäville prototyypeille. FDM-menetelmää on testattu myös lääketieteellisessä tekniikassa implanttien ja kudosten valmistuksessa. Näihin sovelluksiin on testattu uusia bioresorboituvia ja bioyhteensopivia polymeerejä. Tavanomaisille implanteille merkittävän materiaaliveitteen tarjoaa PCL, joka soveltuu luunkaltaiseksi rakennemateriaaliksi monimutkaisille kallon ja kasvojen rakenteille. Materiaalin tärkeimmiksi ominaisuuksiksi kyseisessä sovelluskohteessa nousevat mekaaninen kestävyys, huokoisuus, anisotropia, sekä skaffoldin soluadheesio. Ominaisuuksia voidaan muuttaa prosessin parametrien erilaisilla säädöillä. [64]

FDM-menetelmässä termoplastiset filamentit lasketaan alaspäin kohti ekstruuderin suutinta rullien avulla (kuva 27). Kirjoitinpäässä suuttimen yläpuolella materiaali sulatetaan puolisolun tilaan. Printterin pään jäljitellessä kunkin kerroksen horisontaalista poikkileikkausta, osittain sulanut materiaali puristetaan ulos ekstruuderista ja kovetetaan halutuille alueille. Tämän jälkeen valmistunut taso lasketaan alaspäin, ja seuraava kerros valmistetaan samalla tavalla. Näitä vaiheita toistetaan kerros kerrokselta, kunnes 3D malli on valmis. Menetelmän etuna on kappaleiden valmistusmahdollisuus monista eri materiaaleista, kuten polykarbonaatista (PC), akryyliniitriilibutadienistyyreenistä (ABS), lasilujitetusta polymeeristä, metalleista, keraameista sekä bioresorboituvista materiaaleista. [69]



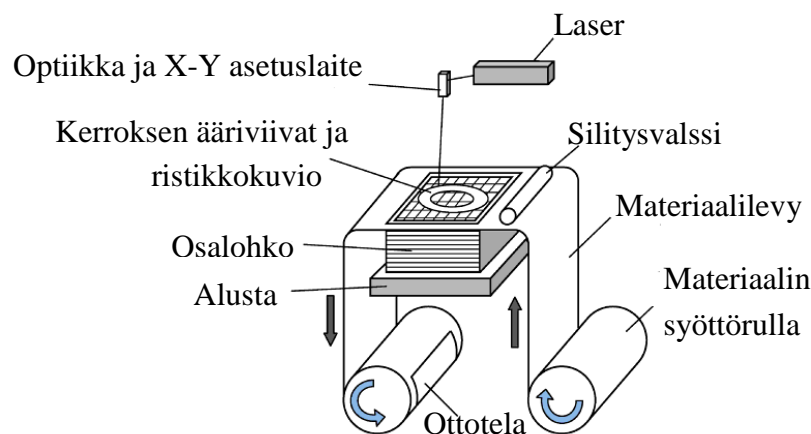
**Kuva 27.** Kaaviokuva Fused Deposition Modeling -menetelmästä. Johdettu lähteestä [69].

Tämänhetkisen FDM-tekniikkaan painottuvan tutkimuksen päätavoitteena on löytää uusia ja funktionaalisia materiaaleja 3D-kappaleen termisten, sähköisten ja magneettisten ominaisuuksien parantamiseksi. Tutkimukset keskittyvät myös täyteaineiden vaikutusten selvittämiseen esimerkiksi kerrosten sitoutumiskäyttäytymisessä. FDM-menetelmän merkittävin etu on puolivalmiiden materiaalien käyttömahdollisuus ekstruusiossa. Tämä mahdollistaa niiden taloudellisen muokkaamisen ja funktionalisoinnin. Kerrostamisstrategia on FDM-tekniikan rajoittavin tekijä pinnankarheuden ja huokoisten rakenteiden kannalta. [64]

#### 4.2.6 Kappaleen laminointi-menetelmä

Kappaleen laminointiin perustuva valmistusmenetelmä (Laminated Object Manufacturing, LOM) kaupallistettiin vuonna 1990. Sen ominaispiirteenä on luoda malli pinoamalla se ennalta määritetystä kerrosmateriaalista, kuten paperista, polymeeristä tai metallista (kuva 28). Kun ensimmäinen kerros materiaalia on ladattu tason päälle, laser jäljittää halutun poikkileikkauksen määrittämään kuvion ääri viivoja. Kun ylijäämämateriaali levystä tämän jälkeen poistetaan, toinen kerros peittää ensimmäisen, ja laser jäljittää jälleen kyseisen kerroksen kuvion ääri viivat. Kerrokset yhdistetään liiman tai hitsauksen avulla, riippuen onko printattava materiaali paperia vai metallia. Vaiheet toistetaan kerros kerrokselta kunnes 3D-malli on valmis. [69]

Jos rullan tai tason lämpötilaa ei kontrolloida tarpeeksi hyvin, osa saattaa alkaa halkeilla tehottoman adhesiivisen kuumentamisen johdosta. 3D-mallista voi tulla myös rakenteellisesti heikko, jos liian korkea lämpötila vaurioittaa liima-ainetta. Toinen LOM-menetelmän rajoite on soveltuvien materiaalien rajallisuus. Käytettävän materiaalin tulee olla levymäisessä muodossa, ja kappaleen muodostuessa kerrosten tulee kiinnittyä toisiinsa adhesiivisesti. Täten LOM-tekniikka vaatii erillisen kuumennusvaiheen kerrosten tehokkaan sitoutumisen varmistamiseksi. Virheet valmiissa kappaleessa ovat yleisesti ottaen minimaalisia verrattuna virheisiin joita ilmenee muissa menetelmissä, kuten FDM:ssä. Prosessin etuna tulevaisuudessa voisi olla se, että eri materiaaleja prosessoitaisiin vierekkäin samaan kerrokseen. [69]



**Kuva 28.** LOM-prosessi. Johdettu lähteestä [6].

### **4.3 Rapid prototyping -teknologiassa sovelletut materiaalit**

Seuraavassa taulukossa 4 on yhteenveto tärkeimmistä RP-menetelmistä ja niiden perusominaisuuksista, kuten sovellettavasta materiaalista, tarkkuudesta, jäähdytys- tai kovettamisajoista ja kustannusluokasta. Lisäksi on koottu merkittävimmät edut ja haitat, sekä vuosi, milloin kukin menetelmä on kaupallistettu.

**Taulukko 4.** Yhteenveto RP-menetelmistä ja tärkeimmistä ominaisuuksista. Johdettu lähteestä [64] ja [72].

	<b>SLA</b>	<b>SLS</b>	<b>LOM</b>	<b>FDM</b>	<b>SMS</b>	<b>3DP</b>
<b>Materiaalit</b>	Foto-polymeerit (akryyli- ja epoksihartsit)	Metallit, hiekka, termoplastit (PA12, PC, PS)	Kalvot (paperi, polymeerit, metallit, keraamit)	Termoplastit (ABS, PC, ABS-PC-seos)	Termoplastiset jauheet	Termoplastiset polymeerit, sementti, hiekka
<b>Tarkkuus</b>	< 0,05 mm	0,05-0,1 mm	0,15 mm	0,1 mm	0,05-0,12 mm	0,1/600*540 dpi
<b>Jäähdytys-/kovettamisaika</b>	Ei jäähdytys-, eikä kovettamisaikaa 30 min asti	Riippuu materiaalin geometriasta ja bulkista	Riippuu geometriasta	Ei jäähdytys-, eikä kovettamisaikaa	Riippuu geometriasta ja bulkista	Ei jäähdytys-, eikä kovettamisaikaa
<b>Edut</b>	-Hyvät mekaaniset lujuusominaisuudet	-Hyvät mekaaniset lujuusominaisuudet  -Laaja bulkkimateriaalien valikoima	-Materiaalin pinoaminen kerrokselta  -Laserin hyödyntäminen ↓ Virheet minim.	-Alhaiset kustannukset  -Biomateriaalien hyödyntäminen  -Valmiin kpleen materiaaliomin.	-Monimutkaiset polymeerikappaleet  -Infra-punan hyödyntäminen ↓ Lyhentää valm.aikaa ja pienentää osakust.	-Laaja materiaalikirjo  -Räätälöidyt tuotteet  -Ei hienojauhastusta  -Ei jälkimuovausta
<b>Haitat</b>	-Myrkylliset hartsit rajoittavat menetelmän käyttöä	-Korkeat lämpötilat  -Kontrolloimaton huokoisuus	-Sovellettavien materiaalien rajallisuus  -Erittäin tarkka lämpötilan kontrollointi	-Kohotetut lämpötilat  -Menetelmä ei niin tarkka  -Materiaalien rajallisuus	-Jauhepohjainen menetelmä	-Aikaa vievät säädöt  -Ei standardiolo-suhteita  -Atomien yhdistyminen ennalta arvaamattomasti
<b>Kaupallistaminen</b>	1987	1991	1990	1991	2005	1998
<b>Suhteellinen kappalekustannus*</b>	Keskitasoa	Keskitasoa / korkea	Matala / keskitasoa	Matala / keskitasoa	Keskitasoa / korkea	Matala

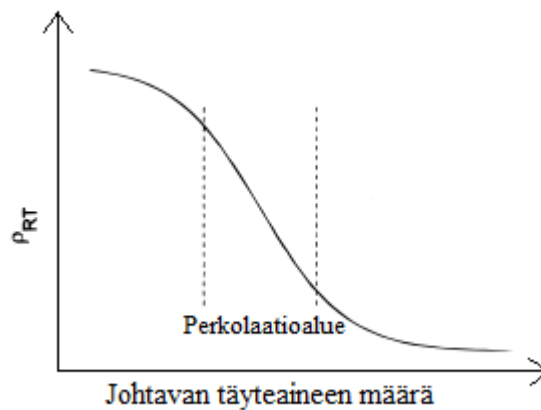
\*riippuu kappalemäärästä, koosta ja rakenteen monimutkaisuudesta

### 4.3.1 Johtavan komposiittimateriaalin 3D-tulostus

Tämän työn kannalta kiinnostavin RP-teknologiassa sovellettava materiaalityyppi on johtavat komposiittimateriaalit. Johtavalla polymeerimateriaalilla tärkeimpiä ominaisuuksia ovat keveys, toiminnallisuus ja kemiallinen stabiilius. Polymeerien kyky toimia sähköisinä eristeinä luo perustan niiden laaja-alaiselle käytölle sähkö- ja elektroniikkateollisuudessa. Niitä on mahdollista seostaa johtaviksi komposiittimateriaaleiksi. Eristepolymeerejä sekoitetaan johtavien partikkelien, kuten hiilimustan, hiilikuitujen, grafeenilastujen, metallipartikkelien tai johtavien polymeerien kanssa. Metallijohteisiin verrattuna johtavien polymeerikomposiittien etuna on muotoiltavuus, alhainen tiheys ja korroosiokestävyys. Hiilimustapartikkelit ja hiilikuidut ovat yleisimpiä käytössä olevia johdekomponentteja, koska hiilimustapartikkeleilla on voimakas taipumus muodostaa johtavia verkostoja ketjumaisen aggregaattirakenteensa ansiosta. [73]

Johtavien polymeerikomposiittien kriittisin puoli on täyteaineen määrä. Sen tulisi olla mahdollisimman pieni, mutta toisaalta myös täyttää komposiitin johtavuusvaatimukset. Monet johtavat polymeerikomposiitit noudattavat perkolaatioilmiötä. [73] Perkolaatiokynnys polymeerin ja johtavan täyteaineen seoksessa on se täyteaineen pitoisuus tilavuusprosentteina, jossa komposiitti alkaa johtaa sähköä. Johtavien täyteainepartikkelien pitoisuuden ollessa liian pieni, partikkelit ovat niin erillään toisistaan ettei johtavuusreittiä pääse muodostumaan. Tällöin resistiivisyyden oletetaan pysyvän melko vakiona. Nostamalla johtavan täyteaineen konsentraatiota komposiitissa, partikkelien välinen etäisyys lyhenee, joka puolestaan mahdollistaa tunneloinnin tai hyppelemisen lähimpiin partikkeleihin. Täten perkolaatiokynnyksen yläpuolella partikkelien välille syntyy jatkuvuusalue, jossa komposiitti on johtava. [74]

Perkolaatiokynnyksen saavuttamiseen tarvittavan täyteaineen määrä riippuu vahvasti täyteaineen sivusuhteesta eli muodosta. Tasomaisilla, esimerkiksi liuskemaisilla partikkeleilla on suurempi sivusuhte eli laajempi partikkelien kosketuspinta-ala kuin pallomaisilla piste-piste -kontaktissa olevilla täyteainepartikkeleilla. [49] Sekä hiilinanoputkillla että grafeenilastuilla on suuret sivusuhteet, jonka ansiosta perkolaatiokynnys on erittäin alhainen komposiiteilla, joissa ne toimivat johtavina täyteaineina [48]. Perkolaatioalueen eli kriittisen konsentraatioalueen ylittämisen jälkeen täyteaineen lisääminen ei paranna komposiittimateriaalin johtavuutta (resistiivisyys pysyy suhteellisen vakiona), kuten kuva 29 osoittaa [49].



**Kuva 29.** Kaaviokuva perkolaatioilmiöstä. Y-akselilla resistiivisyys (huonelämpötilassa) ja x-akselilla johtavan täyteaineen määrä polymeerikomposiitissa. Johdettu lähteestä [75].

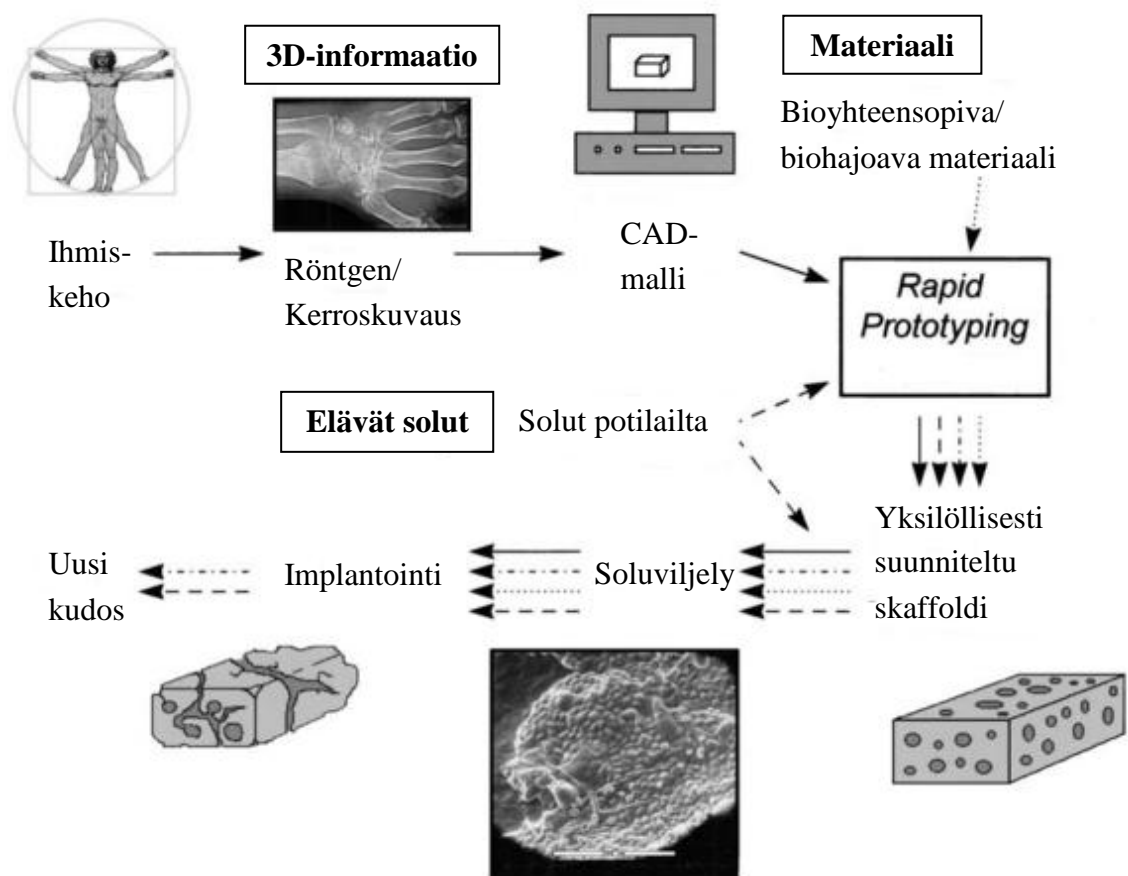
Johtavan kolmiulotteisen komposiittirakenteen perinteinen valmistusprosessi koostuu kahdesta eri vaiheesta. Ensimmäisessä vaiheessa kappale valmistetaan materiaalia lisäävää valmistustekniikkaa noudattaen kerros kerrokselta sopivasta jauhemateriaalista, ja sidotaan yhtenäiseksi nestemäisellä sidosaineella. Tuloksena on heikko, hauras, huokoinen ja helposti läpäisevä kappale. Toisessa vaiheessa rakenne kyllästetään kovettavalla epoksihartsilla, joka kovettumisen jälkeen tekee kappaleesta kovan ja riittävän kestävä. Sähkönjohtavuutta voidaan lisätä toisessa vaiheessa lisäämällä johtavia täyteainepartikkeleita kovetushartsiin. Hiilimusta ja metallijauheet nostavat imeytettävän hartsin viskositeettia, joten kolmiulotteisen mallin täydellinen kyllästäminen on erittäin hankala prosessi. Vaihtoehtoisena johtavana täyteaineena toimii paremmin hiilinanokuitu, koska kuidun rakenne ja erittäin pieni halkaisija mahdollistaa sen tunkeutumisen syvälle kolmiulotteiseen rakenteeseen. [76]

Heterogeenisten rakenteiden valmistaminen lisäävää valmistustekniikkaa hyödyntäen johtavista polymeereistä on kiinnostava vaihtoehto. PANI, PPY ja Pt ovat erittäin lupaavia johtavia polymeerejä matalan tiheyden ja monipuolisen muokattavuutensa ansiosta. Pyrroliä on mahdollista syntetisoida joko elektrokemiallisesti tai kemiallisesti, riippuen PPy:n käyttötarkoituksesta. Pyrroli liukenee moniin eri orgaanisiin liuottimiin ja rajoitetussa määrin jopa veteen. Lisäksi sillä on suhteellisen korkea höyrynpaine huonelämpötilassa. Sitä vastoin sen liukenemattomuus ja sulamattomuus muodostavat merkittäviä rajoituksia. PPy:a on kuitenkin sovellettu materiaalia lisäävässä valmistusteknologiassa. Materiaalien fysikaaliset ominaisuudet ovat merkittävin osa jokaista lisäävään valmistusteknologiaan kuuluvaa menetelmää. PPy:a ei voida prosessoida menetelmillä, jotka sisältävät polymeerin kuumentamisen sulatilaan kuten FDM:ssä tai SLS:ssä. Sen sijaan onkin kokeiltu valmiin ferrikloridi/PCL -komposiitista valmistetun skaffoldin altistamista pyrrolihöyrylle. Näin se tavallaan liitetään yhdeksi osaksi koko valmistusprosessia. Pyrrolihöyry hapettuu skaffoldissa hapetinta sisältäviin kohtiin. Vain näissä kohdissa pyrroli voi polymeroitua ja sen rakennetta doupata johtavaksi. Pyrrolihöyrylle

altistamisen tulee olla ajallisesti erittäin tarkasti kontrolloitu prosessi optimaalisen pintakemian saavuttamiseksi. [77]

#### 4.4 Rapid prototyping -teknologia biolääketieteessä

Kuva 30 esittää lääketieteen kolmiulotteisten kuvantamismenetelmien, CAD:n, kudosteknologian sekä RP:in yhdistämistä yhdeksi toiminnalliseksi kokonaisuudeksi. Implantoitava alue kuvataan röntgen- tai magneettikuvauksen avulla, ja tiedot tallennetaan CAD-aineistoksi. Kirurgi suunnittelee CAD-datan avulla implantin yksilön vaatimusten mukaiseksi. Tietojen avulla valittu RP-menetelmä valmistaa skaffoldin bioyhteensopivasta ja biohajoavasta materiaalista. Elävät solut viljellään valmiin skaffoldin pintaan tai liitetään osaksi RP-menetelmää. Soluviljelyn jälkeen skaffoldi siirretään kehoon, jossa materiaali hajoaa ajan kuluessa ja korvautuu samanaikaisesti elävällä kudoksella. [72]



**Kuva 30.** Kaaviokuva biolääketieteellisestä RP-teknologiasta. Johdettu lähteestä [72].

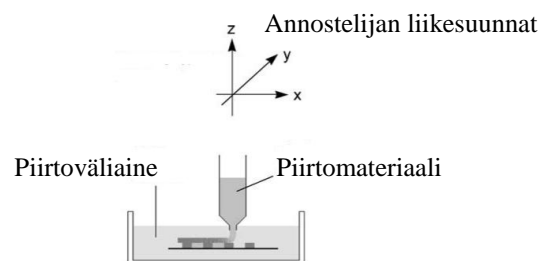
Soluviljelyn avulla ei ole mahdollista jakaa skaffoldia eri solutyypin mukaisiin osiin. Tämän vuoksi elävät solut tulisi liittää suoraan osaksi RP-menetelmää. Näin CAD-dataa ja RP-menetelmää yhdessä hyödyntäen skaffoldin muoto ja solutyyppi kussakin skaffoldin osassa voidaan määrittää. SLA-menetelmässä hyödynnetään myrkylli-



siä hartseja, joka rajoittaa sen soveltamista skaffoldien valmistuksessa. SLS-menetelmässä materiaalit altistetaan erittäin korkeille lämpötiloille, mikä estää monien biohajoavien ja biotoiminnallisten materiaalien käytön. [72] FDM-menetelmää on puolestaan mahdollista käyttää termoplastisten biohajoavien polymeerien, kuten PCL:n sulaprosessoinnissa [78]. Polymeerifilamentit johdetaan kuumennetun suuttimen läpi, joka sulattaa polymeerin nauhamaiseksi 3D-skaffoldeille sopivaksi rakennemateriaaliksi [72]. Biohajoavia FDM-menetelmällä valmistettuja skaffoldeja sovelletaan esimerkiksi luuta muodostavien solujen kantajamatrikseissa [79].

Pehmytkudoksen vaatimukset skaffoldille ovat erilaiset, sillä suuri osa kudoksen sisällöstä on vettä. Kemiallisilta ominaisuuksiltaan optimaalisin skaffoldimateriaali pehmytkudokselle on hydrogeeli. [72] Laaja valikoima niin synteettisiä kuin luonnon hydrogeelejä on käytössä kudosteknologisissa skaffoldi-sovelluksissa [80]. Pehmytkudos asettaa myös muutamia vaatimuksia sopivalle RP-menetelmälle. Sen lisäksi, että materiaalin on oltava hydrogeeli, myrkyllisiä epäpuhtauksia (esimerkiksi orgaanisia liuottimia) tulee välttää. Lämpötilan ei tulisi ylittää 37 °C, muuten proteiinit denaturoituvat. Hydrogeelin valinta on tehtävä tarkasti, sillä pehmytkudoksen mekaaniset ja kemialliset ominaisuudet vaihtelevat kudoksen mukaan. SLA:n ja SLS:n -menetelmien prosessointiolosuhteet eivät sovellu hydrogeeleille. Hydrogeelejä ei voida prosessoida myöskään 3D-tulostuksen tai FDM-menetelmän avulla. Perinteiset RP-menetelmät eivät siis täytä pehmytkudosimplanttien vaatimuksia. [72]

Hydrogeeleille, reaktiivisille hartseille, termoplastisille polymeereille ja muille sulatteille sopivaksi menetelmäksi kehitettiin vuonna 2000 uusi 3D-piirtotekniikka (kuva 31), jonka toiminta perustuu käytettävän materiaalin annosteluun eri ulottuvuuksissa. Materiaalin annostelija liikkuu kolmessa eri ulottuvuudessa, ja tulostettavaa materiaalia annostellaan suuttimen läpi ilmanpaineen avulla nestemäiseen piirtoväliaineeseen, jonka tiheys ja polaarisuus on tarkoin määritelty. 3D-piirtomenetelmä tarjoaa kiehtovia mahdollisuuksia kudosteknologisten skaffoldien ja useiden muiden biolääketieteen sovellusten suunnitteluun ja valmistamiseen. [72]



**Kuva 31.** 3D-piirron peruseriaate. Johdettu lähteestä [72].

## 5 KOKEELLISEN OSION TEHTÄVÄN MÄÄRITTELY

Kokeellisen työn tavoitteena oli valmistaa sähköä johtavaa komposiittia, jotta erilaisten valmistusparametrien vaikutusta materiaalin tasalaatuisuuteen voidaan myöhemmin mitata epäsuorasti resistanssin avulla. Komposiitti valmistettiin PVA:n ja hiilimustan muodostamasta homogenisoidusta suspensiosta, ja geeliyttämiseen käytettiin alkaalista boraattiliuosta. Kustannustehokas hiilimusta toimi komposiitissa johtavana osana alustavasti, joskin myöhemmin olisimme voineet siirtyä grafeeniin. Grafeeni on toistaiseksi kuitenkin hyvin kallista, joten se ei soveltunut työhön materiaalin runsaan kulutuksen vuoksi.

Kyseisellä menetelmällä, jota toistimme lukuisia kertoja kolmen kuukauden aikana, olisi tarkoitus tutkia tulevaisuudessa mahdollisen reaggregoitumisen vaikutusta komposiittimateriaalien sähkönjohtavuuteen. Aluksi selvitimme menetelmämme toimivuuden sähköä johtavan komposiitin valmistukseen. Työn motiivina oli, että mahdollisesti nopealla sekoittamisen jälkeisellä komposiittiseoksen jähmettämällä voitaisiin säilyttää sähköä johtavien partikkeleiden jakauma aineessa, kun ne eivät ehdi reaggregoitumaan sekoituksen jälkeen takaisin. Täten saadaan johtavampaa materiaalia, kun partikkeleiden kytkökset toisiinsa ovat paremmat. Eli toisin sanoen sekoituksen aikaisesta dynaamisesta tasapainosta siirtyminen passiiviseen koheesioon estetään pysäyttämällä seoksen makroskooppinen liike, joka tässä tapauksessa tapahtui ristosilloittamalla PVA-polymeerit boorilla.

Kokeellinen työ koostui monista eri työvaiheista. Valmistettiin näytesarja, jonka kukin näyte valmistettiin samasta kantaliuoksesta samalla kertaa, ja mittaukset jokaiselle näytteelle suoritettiin välittömästi niiden valmistuttua. Useiden näytesarjojen valmistamisen ja lukuisien näytteiden mittaamisen tarkoituksena oli saada sekä koesarjan toteuttamisesta että mittaustuloksista toistettavia ja vertailukelpoisia keskenään. Menetelmän toimivuuden ja näytesarjan valmistusprosessin optimoimisen aikana havaittiin useita virhelähteitä, joita on tarkasteltu tulosten tarkastelun yhteydessä alaluvussa 7.3.

## 6 MATERIAALIT JA MENETELMÄT

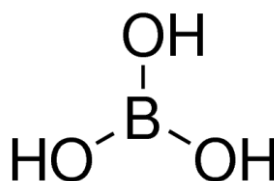
Tässä kappaleessa esitellään materiaalit ja menetelmät, joita käytettiin sähköä johtavien komposiittirakenteiden valmistamiseen. Komposiitti koostui PVA-hiili-suspensiosta, joka geeliytettiin alkaalisella boraattiliuoksella. Suspension geeliyttäminen yhdisti polymeeriketjut toisiinsa vetysidoksin boraatti-ionin vaikutuksesta.

### 6.1 Materiaalit

Kokeellisessa työssä käytettiin kantaliuoksena alkaalista boraattiliuosta, jonka valmistamiseen käytettiin boorihappoa ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ ) ja natriumhydroksidia ( $\text{NaOH}$ ). Suspension valmistamiseen tarvittiin PVA-mursketta ja hienojakoista hiilimustajauhetta. Kaikkia näitä materiaaleja käsiteltäessä noudatettiin turvallista laboratoriotyöskentelytapaa ja asianmukaisia suojavarusteita.  $\text{NaOH}$ :a käsiteltäessä on kiinnitettävä huomiota erityiseen varovaisuuteen, sillä se on voimakkaasti syövyttävä aine.

#### 6.1.1 Alkaalinen boraattiliuos

Alkaalinen boraattiliuos valmistettiin boorihappojauheesta (boorihapon rakennekuva kuva 32), tislatus vedestä ja nestemäisestä 1 M  $\text{NaOH}$ :sta. Boorihappo on hienojakoista valkoista jauhetta, joka herkän pölyävyytensä vuoksi punnittiin vetokaapissa. Ainetta tuli käsitellä hyvän työhygienian ja työturvallisuuskäytännön mukaisesti, joka tässä tapauksessa tarkoitti siis pukeutumista suojalaseihin ja -käsineisiin. Käyttöturvallisuustiedotteen [81] mukaan aineen oletetaan olevan ihmisen lisääntymiselle vaarallinen aine.



*Kuva 32. Boorihapon ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ ) rakennekaava.[81]*

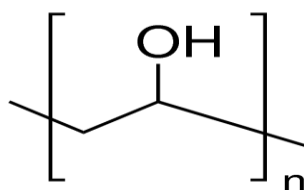
#### 6.1.2 Hiilimusta

Tämän diplomityön kokeelliseen työhön johtavaksi täyteaineeksi valittiin hiilimusta. Uudenlaisena materiaalina grafeeni toimi perimmäisenä motivaationa työlle, mutta käytännön osuuden tähdätessä menetelmien tutkimiseen ja optimoimiseen, valittiin johtavan komposiittimateriaalin valmistamiseen halpa ja helposti saatavilla oleva hiilimusta. Työssä oletettiin, että tutkitut reaggregatioilmiöt olisivat kohtalaisen universaaleja näille kahdelle eri täyteaineelle.

Käyttämämme hiilimusta oli hienojakoista hiiltä, joka sisälsi mahdollisia jäämiä valmistusprosessista. Hiilimustaa käsiteltäessä tulee käyttää asianmukaisia henkilo suojaimeja, sillä se on erittäin pölyävää, ja lisäksi käyttöturvallisuustiedotte (Sigma-Aldrich, Carbon black, 2015) mukaan sen epäillään aiheuttavan syöpää. [82] Hiilimustan ominaisuuksia ja käyttökohteita käsiteltiin tarkemmin työn kirjallisessa osassa luvussa 3.4.2.

### 6.1.3 Polyvinyylialkoholi

PVA:a käytettiin PVA-liuoksen valmistamiseen. PVA (Mowiol 10-98) on kiinteää ja läpikuultavaa synteettistä polymeerimursketta, jota käytettäessä noudatetaan normaalia työturvallisuutta. Käyttöturvallisuustiedotte (Sigma-Aldrich, Poly(vinyl alcohol), 2015) mukaan se ei ole vaarallinen aine asetuksen (EY) N:o 1272/2008 mukaan, eikä ainetta ole luokiteltu vaaralliseksi direktiivin 67/548/ETY mukaan. [83] PVA on yksi tärkeimmistä raaka-ainepolymeereistä sen hyvien mekaanisten ja termisten ominaisuuksiensa ansiosta [56], ja sen kemiallisesti ja fysikaalisesti muokatut rakenteet mahdollistavat monet sovelluskohteet biolääketieteen alalla. Alla olevassa kuvassa 33 nähdään PVA-monomeerin rakennekuva. Keskimääräisen molekyylipainon ( $M_w$ ) ollessa 89 000-98 000 PVA:n suhteellinen tiheys on  $1,269 \text{ g/cm}^3$ . [83]



*Kuva 33. PVA-monomeerin rakenne. [83]*

## 6.2 Menetelmät

Kokeellinen työ koostui useasta tarkkuutta vaativasta työvaiheesta:

- Alkaalisen boraattiliuoksen valmistaminen
- PVA-liuoksen valmistaminen
- PVA-hiili-suspension valmistaminen
- Suspension homogenisointi Ultra Turrax T25-sekoittimella
- Homogenisoidun PVA-hiili-suspension geeliyttäminen boraattiliuoksella
- Resistanssin mittaaminen kuivuneista geelinäytteistä

Aluksi aikaa kului pitoisuuksien etsimiseen ja sopivien löytymiseen. PVA-liuoksen vahvuutta ja hiilen pitoisuutta suspensiossa muutettiin muutamaan kertaan, ja koesarjoja vertailtiin keskenään. Sekoitusaika säädettiin oikeaksi täydellisen homogeenisyyden saavuttamiseksi. Muutaman viikon kuluttua ensimmäisten näytesarjojen valmistumisen jälkeen alettiin etsiä mahdollisia virhelähteitä, sillä näytteet eivät johtaneet. Virheitä

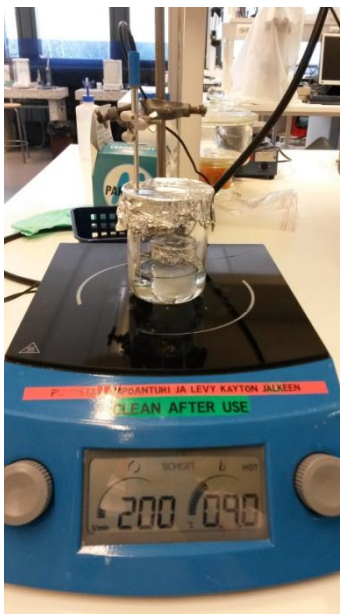
saatiin eliminoitua onnistuneesti, ja kahden kuukauden jälkeen näytteet lopulta johtivat toivotulla tavalla. Alaluvussa 6.2 esitellään menetelmät, ja alaluvussa 6.3 miten käytettyihin pitoisuuksiin päädyttiin. Tuloksien tarkastelun yhteydessä luvussa 7 esitellään millaisia virhelähteitä työn eri vaiheista löydettiin, sekä miten niiden vaikutus eliminoidiin.

### 6.2.1 Alkaalisen boraattiliuoksen valmistaminen

PVA-hiili-suspension geelyttämistä varten valmistettiin 1 % alkaalinen boraattiliuos. Liuoksen pH säädettiin titraamalla sitä 1 M nestemäisellä NaOH:lla, kunnes se saavutti arvon 10. Titrauksen aikana liuos sekoittui magneettisen sekoittajan avulla sopivin kierroksin, mutta kuitenkin niin, ettei siihen sekoittunut ilmaa.

### 6.2.2 Polyvinyylialkoholiliuoksen valmistaminen

Jokaista koesarjaa varten valmistettiin tuoretta (140 mg/ml) vahvuista (kun koesarjan pitoisuudet oli optimoitu) PVA-liuosta milli-Q-veteen (johtavuudeltaan  $18,2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$   $25^\circ\text{C}$  lämpötilassa). Liuokset valmistettiin sekoittamalla PVA-murskaa  $90^\circ\text{C}$  vesihautteella noin tunnin ajan, magneettisen sekoittajan kierrosten ollessa 200 rpm, (kuva 34) kunnes PVA oli liuennut täydellisesti. Sekoitustastia suojattiin alumiinifoliolla haihtumisen estämiseksi, mutta jäähtymisen jälkeen tilavuus tarkistettiin vielä. Jäähdytystä PVA-suspensiota siirrettiin 1 l sentrifuugiputkeen tulevaa sekoittamista varten.

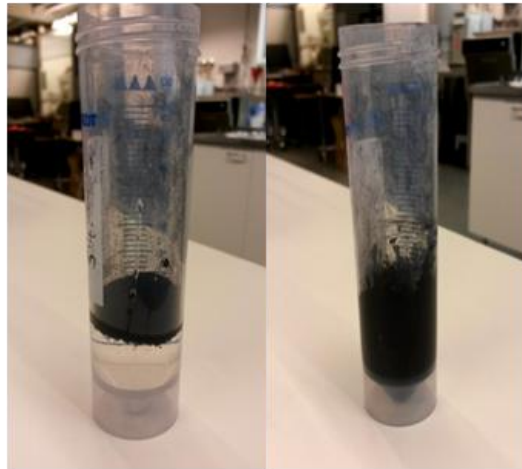


*Kuva 34. PVA-liuoksen valmistaminen.*

### 6.2.3 Polyvinyylialkoholi-hiili-suspension valmistaminen

PVA-hiili-suspensio valmistettiin punnitsemalla aiemmin valmistettuun 1 l PVA-liuokseen hiilimustaa siten, että saatiin aikaan 400 mg/ml suspensio. Tilavuuden muutosta hiilimustan lisäyksen jälkeen emme huomioineet. Koska hiilimusta jäi punnitsemi-

sen jälkeen viskoosin PVA-liuoksen pinnalle, sekoitettiin se huolellisesti pasteur-pipetin avulla liuoksen sekaan ennen varsinaista homogenisointiprosessia (kuva 35).



*Kuva 35. PVA-hiili-suspensio ennen esisekoitusta ja sen jälkeen.*

#### **6.2.4 Suspension homogenisointi**

PVA-hiili-suspension tilavuus käytetyssä 50 ml sekoitusputkessa (sentrifuugiputki 62.559, Sarstedt) oli 11 ml. Kyseinen tilavuus valittiin, sillä pienempi sekoitustilavuus takaa kattavamman suspension sekoittumisen, sekä lisäksi sekoittimen kärki voidaan upottaa riittävän syvälle valmistajan ohjeiden mukaisesti. PVA-hiili-suspension homogenisointiin käytettiin Ultra Turrax T25-sekoitinta (kuva 36). Sekoittimen kärki asetettiin ensin niin syvälle kuin mahdollista, nostettiin 3 mm, ja sitten tuettiin sivusuunnassa astian seinään. Näin sekoitusprosessi säilyy muuttumattomana näytesarjojen välillä. Kierrokset säädettiin 3 krpm koko sekoituksen ajaksi. Pidemmissä sekoitusprosesseissa suspensio lämpeni huomattavasti, joten pidimme sekoitusajan 10 minuutissa.



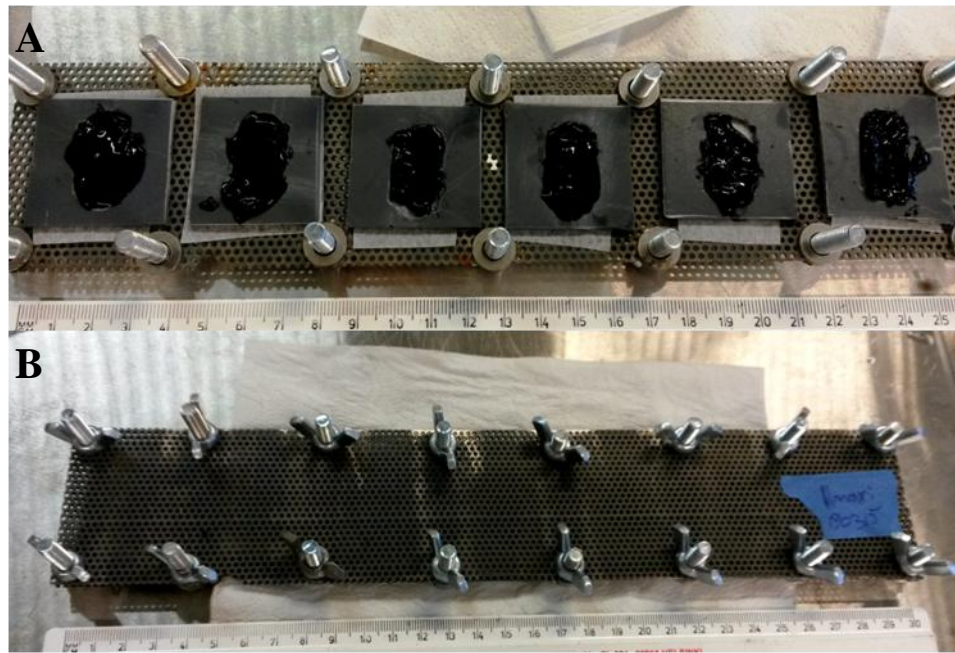
**Kuva 36.** PVA-hiili-suspension homogenisointi Ultra Turrax T25-sekoittimella.

Suspensio kaadettiin 25 ml dekanterilasiin välittömästi sekoitusprosessin jälkeen, jotta voitiin varmistaa sen homogeenisyys. Hiilimustan mustan värin vuoksi sekoituspullon seinämän läpi oli mahdotonta arvioida suspension homogeenisyyttä riittävän tarkasti. Dekanterilasista se oli myös helpompi ja nopeampi pipetoida tasoravistelijassa heiluvalla kuoppalevyllä.

### 6.2.5 Polyvinyylialkoholi-hiili-suspension geeliyttäminen

Sekoitusprosessin eli PVA-hiili-suspension homogenisoinnin aikana mitattiin 2 ml lääkeruiskulla 1 ml aiemmin valmistettua 1 % alkaalista boraattiliuosta kuoppalevyn jokaiseen kuuteen kuoppaan. Ennen tasoravistelijalle siirtämistä tarkastettiin, että boraattiliuos kostutti kunkin kuopan pohjan tasaisesti. Sekoitusprosessin jälkeen varmistettiin suspension homogeenisyys kaatamalla se 25 ml dekanterilasiin, josta sitä mitattiin 1 ml 2 ml:n lääkeruiskulla jokaiseen kuoppalevyn koloon boraattiliuoksen sekaan. Kuoppalevyn kansi suljettiin välittömästi kunkin pipetoinnin jälkeen, jotta boraattiliuos ei pääse haihtumaan kuopista. Homogenisoitu suspensio siirrettiin kunkin pipetoinnin ajaksi tasoravistelijalle jatkuvaan liikkeeseen, sillä hiilimusta sedimentoitui nopeasti.

Kun kaikkiin kuoppalevyn koloihin oli pipetoitu 1 ml homogenisoitua PVA-hiilimusta-suspensiota, jätettiin kuoppalevy tasoravistelijalle vielä 30 minuutiksi geeliytymään. Tämän jälkeen geelinäytteet huuhdeltiin tislattulla vedellä kolmeen kertaan, ja irrotettiin spaattelin avulla kuoppalevyn kustakin kolosta. Näytteet levitettiin leivinpapereiden väliin muotteihin, joille oli paikat erillisessä telineessä (kuva 37, A ja B). Teline suljettiin siipimutterein, ja siirrettiin lämpökäsittelykaappiin 60 °C:seen noin 15 tunniksi (yön yli) kuivumaan. Leivinpapereita käytettiin suojaamaan telineettä ruostumiselta.

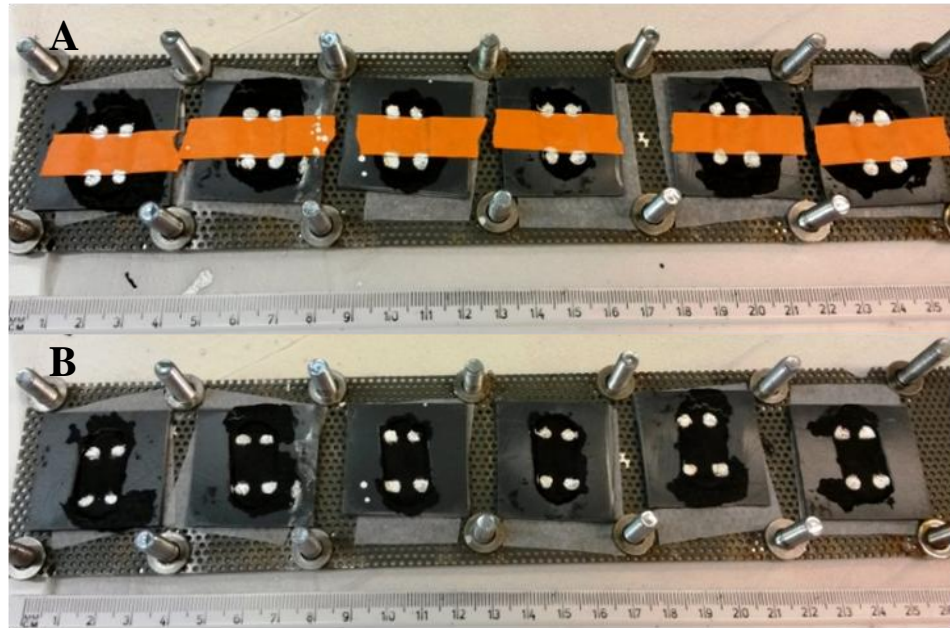


**Kuva 37.** *A* kuvassa geelit annostelun jälkeen, ja *B* kuvassa yläpaperien ja -ritilän sulkemisen jälkeen.

#### 6.2.6 Resistanssin mittaus

Johtavuus määritettiin yön yli 60 °C:ssa lämpökäsittelykaapissa kuivumassa olleista kiinteistä komposiiteista mittaamalla niiden resistanssi. Valmiit komposiittinäytteet olivat ohuita ja hyvin hauraita, sillä niistä oli haihdutettu vesi pois. Jotta resistanssin mittausprosessi säilyi vakiona eri näytesarjojen välillä, tehtiin näytteille muutamia alkujärjestelyjä ennen varsinaista resistanssin mittausta. Aluksi näytteen keskelle laitettiin poikittaissuuntaisesti kapea teipin palanen (12 mm), jonka jälkeen painettiin pumpulipuikolla kaksi hopealakkatäplää vierekkäin teipin kummallekin puolelle (kuva 38 A). Hopealakkaa käytettiin komposiittimateriaalin pintaresistanssin vaikutuksen minimoimiseksi. Teipin avulla etäisyys kahden mittauspisteen välillä pysyi kaikilla näytteillä vakiona. Yhteen näytesarjaan saatiin 24 eri mittauspistettä, sillä jokaisessa näytteessä hopealakkatäpliä oli neljä näytteen kummallakin puolella, ja yhdestä näytesarjasta valmistui kerralla kuusi rinnakkaista näytettä.





**Kuva 38.** *A* kuvassa näytteiden esivalmistelut resistanssin mittausta varten ja *B* kuvassa mittausvalmis näytesarja.

Ennen hopealakan käyttämistä oli huolehdittava sen huolellisesta sekoituksesta, koska lakka sedimentoitui nopeasti. Hopealakka laitettiin alkujärjestelyjen ajaksi 10 minuutiksi tasoravistelijalle. Ennen varsinaista komposiittimateriaalin resistanssimittauksista varmistimme hopealakkapisteiden sisäisen johtavuuden, tekemällä kaksi mittausta kunkin täplän sisältä. Kunkin hopeatäplän sisäisen resistanssin arvon tuli olla  $< 20 \Omega$ , mitä alhaisempi sitä parempi, sillä silloin sen vaikutus on pienin mahdollinen komposiittimateriaalin resistanssin mittaustulokseen. Sisäistä resistanssia mitattaessa tuli huolehtia etteivät johtimien päät koskettaneet toisiaan, sillä hopeatäplän pinta-ala on pieni. Yhdestä hopeatäpläparista otettiin kolme eri mittaustulosta siirtämällä johtimen päitä kussakin mittauksessa hieman eri kohtaan täplässä. Yleismittarin mittaustalue säädettiin näytteistä saatavan resistanssin mukaan pienimmäksi mahdolliseksi.

### 6.2.7 Hiilen aggregaatio

Selvitimme myös hiilimustapartikkeleiden sekoituksen jälkeisen reaggregoitumisen vaikutusta komposiittimateriaalin johtavuuteen. Sekoituksen jälkeisen odottelun aikana suspension tuli olla suljetussa astiassa, jotta välttyttiin haihtumiselta ja täten suspension väkevöitymiseltä. Suspension oli oltava myös odottelun ajan jatkuvassa liikkeessä tasoravistelijalla, jotta vältettiin hiilipartikkeleiden sedimentoituminen dekanterilasin pohjalle.

## 6.3 Pitoisuuksien optimointi

Ensimmäinen tehtävä oli löytää optimaalinen koesarja, jota voidaan toistaa useita kertoja vertailukelpoisten tulosten saavuttamiseksi. Optimaalinen koesarja tässä tapauksessa tarkoitti toimivan pitoisuuden löytymistä PVA-liuokselle, hiilen määrän selvittämistä

PVA-hiili-suspensiossa, koesarjan eri työvaiheiden optimaalisten kestojen löytymistä, sekä lopuksi komposiittimateriaalin johtavuuden saavuttamista. Seuraavaan taulukkoon 5 on koottu lopullisen koesarjan PVA:n ja hiilen pitoisuudet, sekä eri työvaiheiden kestot ja mahdollisissa laitteissa käytetyt kierrosnopeudet. PVA-liuoksen valmistuksessa oli oleellista myös oikeanlainen lämpötila liukenemisprosessin aikana. Lisäksi alaluissa 6.3.1 sekä 6.3.2 on selitetty tarkemmin miten pitoisuuksiin päädyttiin.

**Taulukko 5.** Koesarjan optimiarvot.

<b>Työvaiheet</b>	<b>Pitoisuus/ Punnittu määrä/ Tilavuus</b>	<b>Valmistusaika</b>	<b>Kierrosnopeus</b>	<b>Lämpötila</b>
<b>PVA-liuoksen valmistaminen</b>	PVA: 140 mg/ml (14 %), 3,08 g / 22 ml	1 h liuotus, 1 h jäähditys	Magneettinen sekoittaja 200 rpm	Lämpölevy 90 °C
<b>PVA-hiili-suspension homogenisointi</b>	Hiili: 400 mg/ml (40 p-%), 1,0266 g / 11 ml	10 min	Sekoittaja 3 krpm	Huonelämpötila noin 20 °C
<b>Suspension geeliyttäminen</b>	-	30 min viimeisestä näytteestä	Tasoravistelijä 150 rpm	Huonelämpötila noin 20 °C

### 6.3.1 Polyvinyylialkoholiliuoksen pitoisuus

6 % PVA-liuoksen sidokset geelissä eivät olleet riittävän vahvoja, joten geelejä huuhdeltaessa hiiltä pääsi irtoamaan huuhteluveden mukana runsaasti. Liuos ei siis ole riittävän viskoosi. 14 % PVA-liuos sitoi hiiltä paremmin, ja näin ollen geeliä huuhdeltaessa hiilimustaa ei irronnut niin runsaasti huuhteluveteen kuin esimerkiksi 6 %:n liuoksen tapauksessa. 16 % PVA-liuos oli niin viskoosi, että sen tarkka pipetointi oli erittäin hankalaa. Valittiin pitoisuudeksi 14 % (140 mg/ml), mikä oli riittävän viskoosi sitomaan hiilipartikkelit. Suspensio oli kuitenkin niin viskoosia, että se tukki säädettävän pipetin kärjen, jolloin mitattu tilavuus ei ollut yhtä millilitraa.

### 6.3.2 Polyvinyylialkoholi-hiili-suspension hiilen määrä

Kokeiltiin aluksi erilaisia hiilen pitoisuuksia eri näytesarjoille. Optimaaliseksi pitoisuudeksi hiilelle valikoitui lopulta 40 p-% (400 mg/ml). Tämä pitoisuus muun muassa siksi, että materiaalin johtavuudessa oli liikkumavaraa kumpaakin suuntaan tulevia kokeita ajatellen. Eli jos materiaali olisi ollut täydellisen johtavaa, esimerkiksi suuren pitoisuuden vuoksi, emme olisi voineet tutkia nopean ristosilloittamisen vaikutuksia hiilimustan jakaumaan. Pitoisuuden ollessa pienempi, esimerkiksi 20 p-%, ei geelille saatu mitattua johtavuutta. Tulevaisuuden kokeissa ja koesarjaa kehitettäessä hiilen määrää voisi nostaa entisestään, ja selvittää milloin se saavuttaa niin kutsutun saturaatiovaiheen, eli milloin määrän lisääminen ei nosta komposiittimateriaalin johtavuutta enää merkittävästi.

## 7 TULOSTEN TARKASTELU

### 7.1 Resistanssin mittaus

Resistanssi mitattiin yleismittarilla valmiista yön yli kuivuneista geeleistä. Vaikka näytesarjan eri vaiheet onnistuivat hyvin, eli näytteet näyttivät oikeanlaisilta (ei silmänhavaittavia halkeamia, kuplia tai muita defektejä), mitattiin useita näytesarjoja joissa yksikään näytesarjan rinnakkaisista näytteistä ei johtanut. Epäonnistuneiden mittaustulosten jälkeen analysoitiin jokaista yksittäistä näytesarjan valmistamiseen liittyvää työvaihetta aiempaa tarkemmin, ja pyrittiin eliminoimaan kaikki mahdollista virhettä aiheuttavat tekijät.

Onnistuneiden näytesarjojen näytteiden resistanssin arvot vaihtelivat välillä  $101,2 \Omega$  (taulukko 6) -  $2342,7 \Omega$  (taulukko 10). Hajonta oli siis hyvin suuri. Taulukoihin 6, 7, 8, 9 ja 10 on koottu resistanssin arvoja viidestä peräkkäisestä johtavasta näytesarjasta, joissa kussakin kaikki näytteet pipetoitiin eli suspensio geeliytettiin välittömästi sekoituksen jälkeen. Resistanssin mittaukset suoritettiin kummallekin puolelle näytettä, mutta toisen puolen resistanssin arvot olivat niin lähellä ensimmäisen mittaupuolen vastaavia, että taulukoihin on koottu vain ensimmäisen puolen täpläparien mittaustulokset. Kukin näyte on nimetty kirjaimella ja vastaavan näytesarjan numerolla. Esimerkiksi ensimmäisen näytesarjan ensimmäinen näyte on  $A_1$ . Täpläparit on merkitty numeroin kunkin taulukon toiseen sarakkeeseen. Resistanssin arvot ovat taulukoissa kolmannessa sarakkeessa. Mittaus kullekin täpläparille suoritettiin kolmesta eri kohtaa hopeatäplää, mutta taulukoihin on koottu kunkin kolmen mittaustuloksen keskiarvot, sillä ne olivat erittäin lähellä toisiaan (maksimissaan 0,2 desimaalin erolla). Resistanssin kohdalla oleva viiva tarkoittaa, että näyte on särkynyt esimerkiksi aputeippiä irrotettaessa tai hopealakka on valunut teipin alle. Näissä tapauksissa täpläpari hylättiin eikä resistanssia mitattu.

**Taulukko 6.** Resistanssin arvot ensimmäiselle näytesarjalle.

Näytteet	Täpläpari	Resistanssi ( $\Omega$ )
<b>A<sub>1</sub></b>	1	217,0
	2	116,9
<b>B<sub>1</sub></b>	1	237,0
	2	226,4
<b>C<sub>1</sub></b>	1	101,2
	2	207,3
<b>D<sub>1</sub></b>	1	408,1
	2	-
<b>E<sub>1</sub></b>	1	238,4
	2	132,8
<b>F<sub>1</sub></b>	1	398,0
	2	182,8

**Taulukko 7.** Resistanssin arvot toiselle näytesarjalle.

Näytteet	Täpläpari	Resistanssi ( $\Omega$ )
<b>A<sub>2</sub></b>	1	522,1
	2	244,6
<b>B<sub>2</sub></b>	1	531,1
	2	953,6
<b>C<sub>2</sub></b>	1	-
	2	711,3
<b>D<sub>2</sub></b>	1	947,3
	2	338,2
<b>E<sub>2</sub></b>	1	1205,7
	2	454,8
<b>F<sub>2</sub></b>	1	371,5
	2	267,7

**Taulukko 8.** Resistanssin arvot kolmannelle näytesarjalle.

Näytteet	Täpläpari	Resistanssi ( $\Omega$ )
<b>A<sub>3</sub></b>	1	1484,7
	2	435,0
<b>B<sub>3</sub></b>	1	459,0
	2	289,3
<b>C<sub>3</sub></b>	1	1597,7
	2	682,9
<b>D<sub>3</sub></b>	1	632,1
	2	253,5
<b>E<sub>3</sub></b>	1	322,3
	2	725,1
<b>F<sub>3</sub></b>	1	459,4
	2	586,6

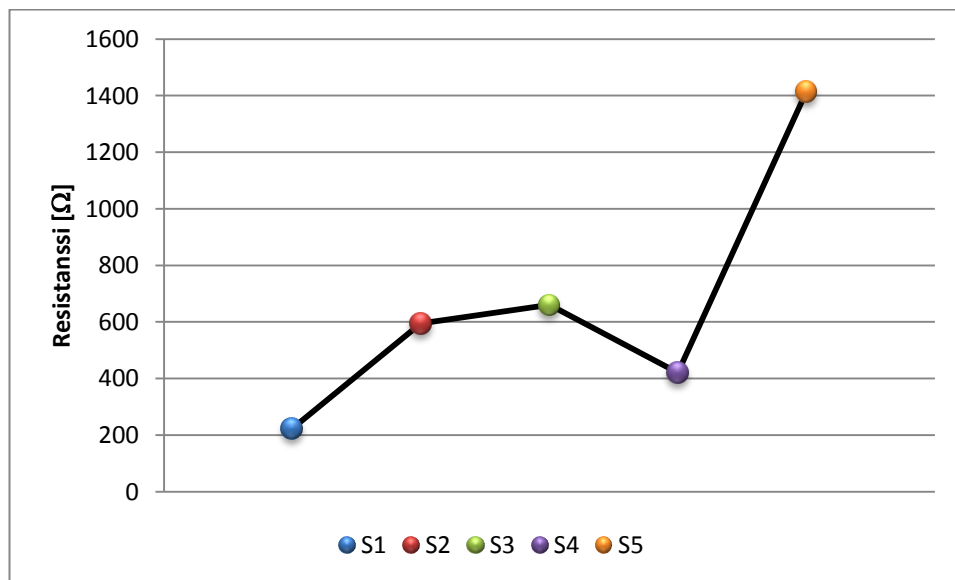
**Taulukko 9.** Resistanssin arvot neljännelle näytesarjalle.

Näytteet	Täpläpari	Resistanssi ( $\Omega$ )
<b>A<sub>4</sub></b>	1	752,8
	2	341,7
<b>B<sub>4</sub></b>	1	301,2
	2	362,7
<b>C<sub>4</sub></b>	1	423,2
	2	384,3
<b>D<sub>4</sub></b>	1	417,5
	2	474,5
<b>E<sub>4</sub></b>	1	236,9
	2	512,6
<b>F<sub>4</sub></b>	1	-
	2	-

**Taulukko 10.** Resistanssin arvot viidennelle näytesarjalle.

Näytteet	Täpläpari	Resistanssi ( $\Omega$ )
$A_5$	1	1002,3
	2	1325,7
$B_5$	1	929,1
	2	1190,0
$C_5$	1	1325,3
	2	2342,7
$D_5$	1	476,7
	2	2359
$E_5$	1	1701,3
	2	1504,0
$F_5$	1	-
	2	-

Viidelle peräkkäiselle onnistuneelle näytesarjalle laskettiin kullekin kaikkien rinnakkaisten näytteiden resistanssien keskiarvot. Nämä viisi keskiarvoa näkyvät kuvassa 39 x-akselilla. Y-akseli kuvaa resistanssia. Ideaalitapauksessa resistanssiarvot olisivat kaikille mittauksille eri koesarjojen välillä olleet samat. Variaatiota tuloksissa aiheutti lukuisat virhelähteet näytesarjan eri valmistusvaiheissa, tai resistanssin mittauksessa, minkä vuoksi kuvaaja ei ole suora eli lasketut keskiarvot eroavat suurestikin toisistaan.

*Kuva 39. Näytesarjojen resistanssien keskiarvot.*

## 7.2 Hiilen aggregaatio

Oletimme suspension geeliyttämisen pysäyttävän reaggregaation PVA-kuitujen ristisiloituksen rajoittaessa hiilimustapartikkelien liikettä. Kyseiset sillat syntyvät boraatti-

ionin yhdistäessä yksittäiset polymeeriketjut toisiinsa vetysidoksin. Reaggregoitumista testattiin lisäämällä odotusaikaa suspension homogenisoinnin ja geeliyttämisen välille. Kuuden näytteen sarja jaettiin kuuteen eri aikapisteseen. Kun edellä olevissa viidessä näytesarjassa pipetointi kuoppalevylle boraattiliuoksen sekaan suoritettiin välittömästi sekoitusprosessin jälkeen, tässä kokeilusarjassa kaikkien kuuden eri näytteen kohdalla aikaa sekoituksen ja geeliyttämisen välillä lisättiin. Ensimmäinen näyte pipetoitiin välittömästi sekoituksen jälkeen, toinen 5 minuuttia, kolmas 15 minuuttia, neljäs 30 minuuttia, viides tunti ja kuudes näyte 2,5 tuntia sekoituksen päättymisen jälkeen.

Vaikka odotusaikoja homogenisoinnin ja suspension geeliyttämisen välillä lisättiin, ei saatu oletettuja tuloksia, joilla olisi voitu todistaa mahdollinen hiilipartikkelien reaggregoitumisilmiö. Tulokset muistuttivat normaalin protokollan mukaan valmistettujen näytesarjojen tuloksia, joissa geeliyttäminen tapahtui välittömästi homogenisoinnin jälkeen. Resistanssi ei siis kasvanut odotusajan pidentämisestä huolimatta.

### 7.3 Virhelähteiden analysointi

Koska kokeellista työtä kokeiltiin työssä ensimmäistä kertaa, mahdollisia virhelähteitä aluksi oli useita. Työvaiheiden onnistunut toteuttaminen vaati erityistä huolellisuutta. PVA-liuoksen valmistamisen aikana tarkkailtiin sekoitusprosessin kierrosnopeutta (200 rpm), sillä liian korkea kierrosnopeus sekoitti liuokseen ilmaa. Jos valmiin liuoksen nestepinta oli korkeammalla kuin 22 ml, alumiinifolio oli vuotanut liukenemisprosessin aikana. Hiilimustajauhetta sekoitettiin ennen hiilen punnitsemista PVA-liuoksen sekaan, sillä hiilimustan rakenne oli epätasainen ja pienimmät hiukkaset olivat saattaneet vajota jauhepurkin pohjalle. Hiilimustan lisäämisen jälkeen tehtiin PVA-hiilimustasuspensiolle huolellinen esisekoitus pasteur-pipetin avulla, sillä PVA-liuoksen viskooisin luonteen vuoksi hienojakoinen hiilimustajauhe jäi punnituksen jälkeen liuoksen pinnalle.

Suspension sekoitusaika sekoittimessa vakioitiin 10 minuuttiin, sillä pidempi sekoitusaika kuumensi suspensiota huomattavasti. Merkittävä virhelähde oli suspension epätäydellinen homogenisointi, jolloin hiili ei sekoittunut täydellisesti PVA-liuoksen kanssa. Lisäksi hiilimustan musta väri hankaloitti suspension homogeenisyyden tulkitsemista. Homogenisoitu suspensio kaadettiin hitaasti erilliseen 25 ml dekanterilasiin, jotta havaittiin mahdolliset hiilimustan muodostamat homogenisoitumattomat lautat.

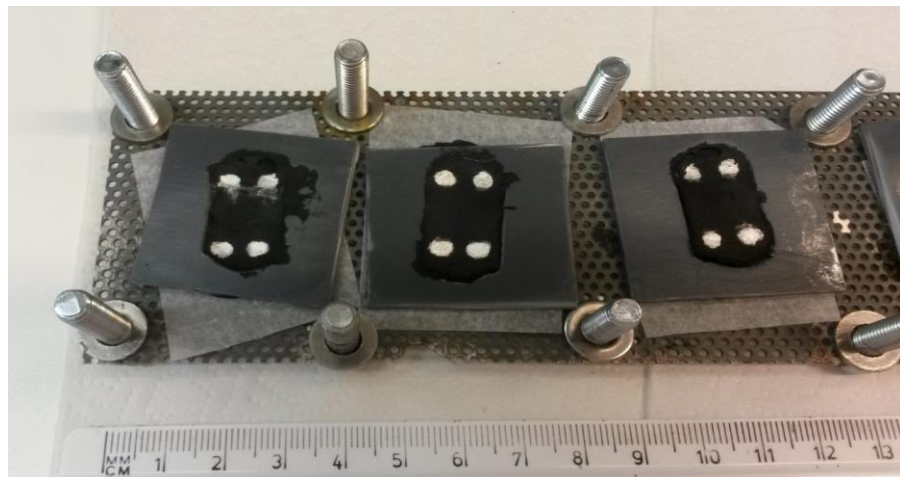
Suspension pipetointiin käytetty 1000 µl säädettävä pipetti vaihdettiin 2 ml lääkeruiskuun, jotta suspensio ei tukkisi pipetin kärkeä. PVA-hiili-suspensio oli niin viskoosia, että säädettävä pipetti saattoi lisäksi imaista suspensiota pipetin filteriin. Lääkeruisku toimi mittaustehtävässä paremmin. Geeliyttämisessä virhettä saattoi aiheuttaa suspension leviäminen kuoppalevyn koloon epätasaisesti, koska levy oli jatkuvassa liikkeessä tasoravistelijalla. Pipetoidun boraattiliuoksen tuli myös levitä kauttaaltaan kunkin kuopan pohjalle. Kuoppalevyn kansi oli suljettava välittömästi pipetoimisen jälkeen, jotta boraatti ei päässyt haihtumaan.



Resistanssin mittaukseen liittyi myös mahdollisia virhelähteitä. Mittauksen apuna käytetty hopealakka sedimentoitui erittäin nopeasti, ja hopeatäplä saattoi valua mittaukseen käytetyn aputeipin alle. Tällöin hopeatäplien etäisyys ei pysynyt vakiona. Hopealakkatäplä saattoi mennä myös liian reunaan näytettä, jolloin näytteen ympärillä olevan muotin materiaali vaikutti mittaustulokseen. Näytteet olivat hyvin hauraita, koska niistä oli haihdutettu vesi pois lämpökäsittelykaapissa. Tämän vuoksi niissä saattoi olla säröjä tai muita defektejä, joita paljas silmä ei erottanut. Näyte saattoi rikkoutua jopa kokonaan sitä käsiteltäessä (kuva 40). Kuvassa 41 puolestaan ensimmäisen näytteen hopealakkatäplät ovat valuneet aputeipin alle. Näistä näytteistä resistanssia ei voitu mitata, eli näytteet hylättiin.



**Kuva 40.** Näyte hajonnut.



**Kuva 41.** Ensimmäisessä näytteessä hopealakka valunut.

Oletettavasti ratkaisevimmat tekijät tässä työssä johtavuuden kannalta olivat hiilimustajauheen sekoittaminen spaattelilla ennen sen punnitsemista PVA-liuoksen sekaan, PVA-hiili-suspension huolellinen esisekoitus pasteur-pipetin avulla, alkaalisen boraattiliuoksen ravistaminen ennen käyttöä, näytteen pienet silmällä erottamattomat säröt, sekä hopealakkatäplän sijainti liian lähellä muotin reunaa. Hopealakkatäplän ollessa liian lähellä muotin reunaa, resistanssin mittaukseen vaikutti oleellisesti muotin materiaali, joka tässä tapauksessa oli eristävää polymeerimateriaalia.

## 8 YHTEENVETO

Kudosteknologian eräänä päätavoitteena on kehittää ärsykeherkkiä materiaaleja räätälöityvine ominaisuuksineen. Johtavilla polymeereillä on lukuisia hyviä ominaisuuksia, kuten bioyhteensopivuus, stabiilius, ärsykeherkkyys ja johtavuus fysiologisissa olosuhteissa, mutta niillä on myös merkittäviä puutteita esimerkiksi edelleen prosessoitavuudessa ja mekaanisissa ominaisuuksissa. Itseisjohtavien polymeerien puutteita voidaan täydentää yhdistämällä niitä muiden polymeerien kanssa, ja johtavuusominaisuuksia voidaan parantaa seostamalla itseisjohtavia polymeerejä sopivien seosaineiden kanssa. Seostamalla termoplastisia polymeerejä johtavien täyteainepartikkeleiden, kuten hiilimustan tai hiilikuitujen kanssa, saadaan luotua uusia johtavia komposiittimateriaaleja 3D-tulostussovelluksiin. Johtavien polymeerien pintarakenteiden modifioinnilla on suuri merkitys kudosteknologian sovelluksissa.

Hiilimusta on yleisimmin käytetty raaka-ainemateriaali kumi- ja muoviteollisuudessa, mutta grafeeni on herättänyt laajaa mielenkiintoa ainutlaatuisten fysikaalisten ominaisuuksiensa ansiosta. Suurimpana haasteena on grafeenin kallis hinta. Jotta saadaan laboratorioissa tutkituista menetelmistä kaupallisia tuotteita, on kehitettävä teollisen mittakaavan menetelmiä puhtaan ja virheettömän grafeenin tuottamiseksi. Grafiitin eksfoliaatio sopivissa stabilointiliuoksissa on osoittautunut lupaavimmaksi virheettömien grafeeninanolevyjen valmistusmenetelmäksi. Tällä menetelmällä tuotettua grafeenia voidaan hyödyntää niin komposiiteissa kuin johtavissa pinnoitteissakin.

Grafeenin yksi tärkeimmistä muodoista on GO. Se sisältää useita happea sisältäviä funktionaalisia ryhmiä, jotka mahdollistavat sen kemiallisen funktionalisoinnin. GO:n hydrofiilinen rakenne mahdollistaa sen seostamisen polymeerien kanssa esimerkiksi sähköisten tai mekaanisten ominaisuuksien parantamiseksi. Sen rakenne mahdollistaa myös fluoresenssin, joka avaa merkittäviä uusia mahdollisuuksia optisiin sovelluskohteisiin esimerkiksi solukuvantamisen tai kontrolloidun lääkeaineluovutuksen aloilla. Lähtökohtaisesti puhdas grafeeni ilman happea on siis sähkönjohtavuuden kannalta paras materiaali.

Kokeellisen työn tavoitteena oli valmistaa johtava komposiittimateriaali PVA:n ja hiilimustan muodostamasta homogenisoidusta suspensiosta. Työn motiivina oli, että nopealla sekoittamisen jälkeisellä komposiittiseoksen jähmettämällä voitaisiin säilyttää johtavien hiilimustapartikkeleiden jakauma aineessa, koska ne eivät ehdi reaggregoitumaan sekoituksen jälkeen takaisin. Täten olisi mahdollista saada aikaan johtavampaa materiaalia, kun partikkeleiden kytkökset toisiinsa ovat paremmat. Seoksen geeliyttäminen saatiin aikaiseksi ristosilloittamalla PVA-polymeeri boorilla.

Myös polymeerin rakenne, molekyyllipaino, pintajännitys ja prosessointiolosuhteet vaikuttavat komposiitin sähkönjohtavuusominaisuuksiin johtavan täyteaineen ominaisuuksien ja dispergoitumisen lisäksi. Vaikka metallijauhe olisi luontaisesti johtavampi kuin käyttämämme hiilimusta, sillä on suuri taipumus hapettua eristävän pintakerroksen muodostamiseksi, ja ei tämän vuoksi ole niin yleisesti käytetty. Johtavuusominaisuuksien kannalta hiilimustan tärkeimmät ominaisuudet ovat partikkelikoko, rakenne, pintakemia ja huokoisuus. Pienen halkaisijakoon partikkelit ovat sopivia täyteaineita johtaviin komposiitteihin. [59]

Hiilimustalla täytettyjen PVA-komposiittien perkolaatiokonsentraatio määräytyy polymeerin ja hiilimustan välisestä vuorovaikutuksesta, polymeerin kiteisyydestä ja sulaviskositeetista, sekä siitä miten elektronit pääsevät liikkumaan hiilimustapartikkelien välillä polymeerimatriisissa. Hiilimustan täydellinen dispergoituminen PVA-liuokseen on tärkein vaihe johtavan polymeerikomposiitin valmistuksessa. Se saavutetaan, kun hiilimusta on erotettu primäärisiksi aggregaateiksi, ja aggregaattien välimatkaero on pienempi kuin jokin kriittinen välimatka jossa elektronit pääsevät virtaamaan vapaasti. [59]

Hiilimusta/PVA -komposiittien johtavuus kasvaa nopeasti sekoitusprosessin alkuvaiheessa, sillä leikkausvoimat pilkkovat nopeasti heikoilla van der Waalsin sidoksilla toisiinsa liittyneet agglomeraatit pienemmiksi aggregaateiksi ja lisäävät hiilimustan dispergoitumista polymeerimatriisiin. Eräät tutkimukset ovat osoittaneet, että optimaalisen sekoitusajan jälkeen johtavuus laskee asteittain jos sekoitusprosessia jatketaan pidempään, joskin korkeasti huokoinen hiilimusta ei ole niin herkkä sekoitusprosessin kestolle. [59]

Kriittisen konsentraation eli perkolaatiokynnyksen on osoitettu kasvavan polymeerin pintajännityksen kasvaessa, eli polymeerin rakenteella on myös tärkeä merkitys komposiitin johtavuuden kannalta. Eräät tutkimukset osoittivat hiilimustalla täytetyille polypropeenille ja polykarbonaatille perkolaatiokynnyksen olevan 2-4 p-% ja nylonille 25 p-%. Hyvä vuorovaikutus nylonin ja hiilimustapartikkeleiden välillä pienensi keskinäistä vuorovaikutusta hiilimustapartikkeleiden väliltä, kunnes hiilimustan pitoisuutta lisättiin. [59]

Tämän diplomityön kokeellisessa osassa sekoituksen jälkeisestä hiilimustapartikkeleiden reaggregoitumisesta ei saatu kuitenkaan aikaan oletettuja tuloksia, vaikka odotusaikaa geeliyttämisvaiheeseen lisättiin huomattavasti. Kun taas geeliytimme näytteet välittömästi, saimme johtavia näytteitä ja kokonaisia näytesarjoja. Tämä todennettiin epäsuorasti resistanssimittauksilla. Variaatio oli kuitenkin niin merkittävän suuri näytesarjojen välillä, että menetelmässä on paljon kehitettävää. Työvaiheissa ilmenneitä virhelähteitä saatiin havaittua runsaasti, mutta ratkaisevinta virhelähdettä ei saatu yksilöityä riittävän tarkasti. Kokeellinen osa työstä vaatii lisää tutkimusta ja menetelmien kehittämistä, jotta se olisi riittävän luotettava yksityiskohtaisten johtopäätösten tekemiselle.

Sähköä johtavilla komposiittimateriaaleilla on kuitenkin valtava potentiaali biolääketieteen sovelluksissa ärsykeherkiksi materiaaleiksi ja uudenaikaisiksi sähköisesti ak-

tiivisiksi biomateriaaleiksi, joiden ominaisuudet ovat tarkasti säädeltävissä sähköisen potentiaalin avulla.

## LÄHTEET

- [1] Krutmeijer, E., Nordén, B., 2000. *The Nobel Prize in Chemistry, 2000: Conductive polymers*. Kungl. Vetenskapsakademien, The Royal Swedish Academy of Sciences, s. 1-16.
- [2] Balint, R., Cassidy, N. J., Cartmell, S. H., 2014. *Conductive polymers: Towards a smart biomaterial for tissue engineering*. Acta Biomaterialia 10, s. 2341-2353.
- [3] Gazotti, W. A., Girotto, E. M., Martini, M., Micaroni, L., das Neves, S., Nogueira, A. F., De Paoli, M.-A., 2001. *Chapter 2 - Optical devices based on conductive polymers*. Handbook of Advanced Electronic and Photonic Materials and Devices, Vol. 10: Light-Emitting Diodes, Lithium Batteries, and Polymer Devices, s. 53-98.
- [4] “The 2010 Nobel Prize in Physics - Press Release”, 2010. Nobel Media AB, Kungl. Vetenskapsakademien, The Royal Swedish Academy of Sciences, [WWW]. [Viitattu 22.8.2015]. Saatavissa:  
[http://www.nobelprize.org/nobel\\_prizes/physics/laureates/2010/press.html](http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/2010/press.html)
- [5] Bielawski, C. W., Dreyer, D. R., Park, S., Ruoff, R. S., 2010. *The chemistry of grapheme oxide*. Chem. Soc. Rev., 39, s. 228-240.
- [6] Chua, C. K., Leong, K. F., Lim, C. S., 2010. *Rapid Prototyping: Principles and Applications*. World Scientific, Third Edition, 512 s.
- [7] Tampereen teknillinen yliopisto, 2005. Muovi- ja elastomeeritekniikan laboratorio. *MOL-1500 Polymeerit*, oppimateriaali, 242 s. [viitattu 13.5.2015] Rajoitettu saatavuus.
- [8] Du, Q., Guo, S., Jiang, S., Li, J., Shen, J., Wang, M., Wen, M., Xu, S., Zhang, Y., 2008. *Structure and properties of electrically conducting composites consisting of alternating layers of pure polypropylene and polypropylene with a carbon black filler*. Polymer, 49, s. 4861-4870.
- [9] Heeger, A. J., 2002. *Semiconducting and metallic polymers: the fourth generation of polymeric materials*. Synthetic Metals, Vol. 125, Iss. 1, s. 23-42.
- [10] Amalnerkar, D. P., Gurunathan, K., Marimuthu, R., Mulik, U. P., Vadivel Murugan, A., 1999. *Electrochemically synthesised conducting polymeric materials for applications towards technology in electronics, optoelectronics and energy storage devices*. Materials Chemistry and Physics 61, s. 173-191.

- [11] Ghandi, K., Tan, Y., 2013. *Kinetics and mechanism of pyrrole chemical polymerization*. Synthetic Metals, 175, s. 183-191.
- [12] Gomez, N., Guimard, N. K., Schmidt, C. E., 2007. *Conducting polymers in biomedical engineering*. Prog. Polym. Sci. 32, s. 876-921.
- [13] Chaubey, A., Gerard, M., Malhotra, B. D., 2002. *Application of conducting polymers to biosensors*. Biosensors & Bioelectronics 17, s. 345-359.
- [14] Anderson, N., Guenther, A., Irvin, D. J., Irvin, J. A., Stenger-Smith, J. D., Weber, C., Zarras, P., 2003. *Progress in using conductive polymers as corrosion-inhibiting coatings*. Radiation Physics and Chemistry, 68, s. 387-394.
- [15] Ateh, D. D., Navsaria, H. A., Vadgama, P., 2006. *Polypyrrole-based conducting polymers and interactions with biological tissues*. Journal of The Royal Society Interface, 3, s. 741-752.
- [16] Gu, J-W., Huang, Z-B., Liao, X-M., Yin, G-F., 2014. *Conducting polypyrrole in tissue engineering applications*. Front. Mater. Sci., Vol. 8, No. 1, s. 39-45.
- [17] Wise, D. L., 1998. *Electrical and Optical Polymer Systems: Fundamentals: Methods, and Applications*. Plastics Engineering, CRC Press, 1256s, viittaus s. 23-24.
- [18] Inzelt, G., 2012. *Conducting polymers: A New Era in Electrochemistry*. Monographs in Electrochemistry, 2nd Edition, Springer Science & Business Media, 310 s.
- [19] Albertsson, A-C., Glavas, L., Guo, B., 2013. *Biodegradable and electrically conducting polymers for biomedical applications*. Progress in Polymer Science, 38, s. 1263-1286.
- [20] MacDiarmid, A. G., 2001. *“Synthetic Metals”: A Novel Role for Organic Polymers (Nobel Lecture)*. Angew. Chem. Int. Ed., 40, s. 2581-2590.
- [21] Huang, J., Kaner, R. B., Virji, S., Weiller, B. H., 2004. *Polyaniline Nanofiber Gas Sensors: Examination of Response Mechanisms*. Nano Letters, Vol. 4, No. 3, s. 491-496.
- [22] Jaymand, M., 2013. *Recent progress in chemical modification of polyaniline*. Progress in Polymer Science, 38, s. 1287-1306.

- [23] Ćirić-Marjanović, G., 2013. *Recent advances in polyaniline research: Polymerization mechanisms, structural aspects, properties and applications*. Synthetic Metals, 177, s. 1-47.
- [24] Pron, A., Rannou, P., 2002. *Processible conjugated polymers: from organic semiconductors to organic metals and superconductors*. Prog. Polym. Sci., 27, s. 135-190.
- [25] Epstein, A. J., MacDiarmid, A. G., 1995. *Secondary doping in polyaniline*. Synthetic Metals 69, s. 85-92.
- [26] Ingber, D. E., Langer, R., Wong, J. Y., 1994. *Electrically conducting polymers can noninvasively control the shape and growth of mammalian cells*. Proc. Natl. Acad. Sci. USA, Vol. 91, s. 3201-3204.
- [27] McCullough, R. D., 1998. *The Chemistry of Conducting Polythiophenes*. Advanced Materials, Vol. 10, Iss. 2, s. 93-116.
- [28] Mastragostino, M., Soddu, L., 1990. *Electrochemical characterization of "n" doped polyheterocyclic conducting polymers - I. Polybithiophene*. Electrochimica Acta, Vol. 35, Iss. 2, s. 463-466.
- [29] Laakso, J., Lopenen, M. T., Suuronen, K., Taka, T., Valkeinen, P., Väkiparta, K., Österholm, J.-E., 1991. *Doping and dedoping processes in poly(3-alkylthiophenes)*. Synthetic Metals, Vol. 41, Iss. 1-2, s. 479-484.
- [30] Hudson, T. W., Rivers, T. J., Schmidt, C. E., 2002. *Synthesis of a Novel, Biodegradable Electrically Conducting Polymer for Biomedical Applications*. Advanced Functional Materials, Vol. 12, No. 1, s. 33-37.
- [31] Ali, E. M., Gao, S., Kantchev, E. A. B., Luo, S.-C., Tansil, N. C., Ying, J. Y., Yu, H.-H., 2008. *Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT) Nanobiointerfaces: Thin, Ultrasmooth, and Functionalized PEDOT Films with in Vitro and in Vivo Biocompatibility*. Langmuir, Vol. 24, No. 15, s. 8071-8077.
- [32] Freitag, D., Groenendaal, L. B., Jonas, F., Pielartzik, H., Reynolds, J. R., 2000. *Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) and Its Derivatives: Past, Present and Future*. Advanced Materials, 12, No. 7, s. 481-494.
- [33] Al-Deyab, S. S., Baharvand, H., Ghasemi-Mobarakeh, L., Kiani, S., Morshed, M., Nasr-Esfahani, M. H., Prabhakaran, M. P., Ramakrishna, S., 2011. *Application of conductive polymers, scaffolds and electrical stimulation for nerve tissue engineering*. Journal of Tissue Engineering and Regenerative Medicine, 5, s. 17-35.

- [34] Chen, G., Tateishi, T., Ushida, T., 2002. *Scaffold Design for Tissue Engineering*. Macromolecular Bioscience, Vol. 2, No. 2, s. 67-77.
- [35] Albertsson, A-K., Varma, I. K., 2003. *Recent Developments in Ring Opening Polymerization of Lactones for Biomedical Applications*. Biomacromolecules, Vol. 4, No. 6, s. 1466-1486.
- [36] Cui, F-Z., Jiao, Y-P., 2007. *Surface modification of polyester biomaterials for tissue engineering*. Biomedical Materials, Vol.2, No. 4, s. 24-37.
- [37] Rouabhia, M., Zhang, Z., Shi, G., 2008. *The regulation of cell functions electrically using biodegradable polypyrrole-polylactide conductors*. Biomaterials, 29, s. 3792-3798.
- [38] Meng, S., Rouabhia, M., Shi, G., Zhang, Z., 2008. *Electrical stimulation enhances viability of human cutaneous fibroblasts on conductive biodegradable substrates*. J. Biomed. Mater. Res., 84A, s. 1026-1037.
- [39] Camp, J. P., Collier, J. H., Hudson, T. W., Schmidt, C. E., 2000. *Synthesis and characterization of polypyrrole-hyaluronic acid composite biomaterials for tissue engineering applications*. J. Biomed. Mater. Res., 50, s. 574-584.
- [40] Garner, B., Georgevich, A., Hodgson, A. J., Liu, L., Wallace, G. G., 1999. *Polypyrrole-heparin composites as stimulus-responsive substrates for endothelial cell growth*. J. Biomed. Mater. Res., 44, s. 121-129.
- [41] Dao, L. H., Rouabhia, M., Shi, G., Wang, Z., Zhang, Z., 2004. *A novel electrically conductive and biodegradable composite made of polypyrrole nanoparticles and polylactide*. Biomaterials, 25, s. 2477-2488.
- [42] Bai, S-L., Wu, Z-K., Zhao, Y-H., 2015. *Study on thermal properties of graphene foam/graphene sheets filled polymer composites*. Composites: Part A, 72, s. 200-206.
- [43] Deng, R., Liu, H., Liu, Y., Wang, Z., 2012. *Carboxyl-functionalized graphene oxide-polyaniline composite as a promising supercapacitor material*. J. Mater. Chem., 22, s. 13619-13624.
- [44] Badgujar, A. G., Bambole, V. A., Mahanwar, P. A., 2011. *Polypyrrole: Synthesis, modifications and applications*. Novel Materials, paintindia, s. 53-66.



- [45] Hu, X., Huang, J., Lu, L., Luo, Z., Ye, Z., Zhang, Q., 2010. *Electrical regulation of Schwann cells using conductive polypyrrole/chitosan polymers*. J. Biomed. Mater. Res., 93A, s. 164-174.
- [46] Castranova, V., Hoek, E. M. V., Klaessig, F., Mädler, L., Nel, A. E., Somasundaran, P., Thompson, M., Velegol, D., Xia, T., 2009. *Understanding biophysicochemical interactions at the nano-bio interface*. Nature Materials 8, s. 543-557.
- [47] Seppälä, J., 2001. Polymeeriteknologian perusteet. Otatieto, Espoo, ix, sit. Ari-Pekka Alatalo, Polymeeri sähkönsihteena, Opinnäytetyö 2010, s. 14-15.
- [48] Blau, W. J., Blighe, F. M., Cadek, M., Coleman, J. N., Gryson, A., Gun'ko, Y. K., Hernandez, Y. R., Nicolosi, V., 2008. *Comparison of carbon nanotubes and nanodisks as percolative fillers in electrically conductive composites*. Scripta Materialia 58, s. 69-72.
- [49] Avellan, P., Jussila, M., Karttunen, M., Rounioja, V., Ruuskanen, P., Österlund, R., 2000. *Kiinteän tilan prosessointi ja metalli-, polymeeri-, keraamijyhdistelmämateriaalit*. VTT Julkaisuja 845, s. 28-31.
- [50] Ujjal Kumar Sur, 2012. Review Article, *Graphene: A Rising Star on the Horizon of Materials Science*. International Journal of Electrochemistry, Vol. 2012, 12 s.
- [51] Bourlinos, A. B., Dékány, I., Gournis, D., Petridis, D., Szabó, T., Szeri, A., 2003. *Graphite Oxide: Chemical Reduction to Graphite and Surface Modification with Primary Aliphatic Amines and Amino Acids*. Langmuir, 19, s. 6050-6055.
- [52] Chen, D., Feng, H., Li, J., 2012. *Graphene Oxide: Preparation, Functionalization, and Electrochemical Applications*. Chem. Rev., 112, s. 6027-6053.
- [53] Bao, Q., Chowalla, M., Eda, G., Loh, K. P., 2010. *Graphene oxide as a chemically tunable platform for optical applications*. Nat. Chem., 2, s. 1015-1024.
- [54] Chung, C., Hong, B. H., Kim, Y-K., Min, D-H., Ryoo, S-R., Shin, D., 2013. *Biomedical Applications of Graphene and Graphene Oxide*. Accounts of Chemical Research, Vol. 46, No. 10, s. 2211-2224.
- [55] Centeno, A., Elorza, A., Graphene S. A., *Graphene in Biotechnology*. Aldrich Materials Science, s. 25-33.

- [56] Psarras, G. C., Tantis, I., Tasis, D., 2012. *Functionalized graphene - poly(vinyl alcohol) nanocomposites: Physical and dielectric properties*. eXPRESS Polymer Letters, Vol. 6, No. 4, s. 283-292.
- [57] Paton, K. R., et al. 2014. *Scalable production of large quantities of defect-free few-layer graphene by shear exfoliation in liquids*. Nature Materials, Vol. 13, s. 624-630.
- [58] Smith, T., 1983. *A review of carbon black pigments*. Pigment & Resin Technology, Vol. 12, Iss. 4, s. 14-16.
- [59] Huang, J-C., 2002. *Carbon Black Filled Conducting Polymers and Polymer Blends*. Advances in Polymer Technology, Vol. 21, No. 4, s. 299-313.
- [60] Garcia, T., Martinez, J. D., Murillo, R., 2013. *Production of carbon black from the waste tires pyrolysis*. Bol. Grupo Español Carbón, 30, s. 10-14.
- [61] IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans, Vol. 93 Carbon black, Titanium Oxide and Talc. World health organization international agency for research on cancer, Lyon, France, 2010. [WWW]. [Viitattu 16.8.2015]. Saatavissa: <http://monographs.iarc.fr/ENG/Monographs/vol93/mono93.pdf>
- [62] Grimm, T., 2004. *User's Guide to Rapid Prototyping*. Published by Society of Manufacturing Engineers (SME), Dearborn, Michigan, 404s, viittaus Chapter 1 Introduction.
- [63] Gibson, I., Rosen, D. W., Stucker, B., 2009. *Additive Manufacturing Technologies: Rapid Prototyping to Direct Digital Manufacturing*. Springer Science & Business Media, 459s, viittaus s. 43-46 "3.2 The Eight Steps in Additive Manufacture".
- [64] Feulner, R., Hülder, G., Kühnlein, F., Rietzel, D., Schmachtenberg, E., Wendel, B., 2008. *Additive Processing of Polymers*. Macromolecular: Materials and Engineering, Wiley, s. 799-809.
- [65] Billson, D. R., Bradley, R. J., Hutchins, D. A., Leigh, S. J., Purssell, C. P., 2012. *A Simple, Low-Cost Conductive Composite Material for 3D Printing of Electronic Sensors*. PLOS ONE, Vol. 7, Issue 11, s. 1-6.
- [66] Kurman, M., Lipson H., 2013. *Fabricated: The New World of 3D Printing*. John Wiley & Sons, Inc., 302s.

- [67] Klein, G. T., Lu, Y., Wang, M. Y., 2013. *3D Printing and Neurosurgery - Ready for Prime Time?* World Neurosurgery, 80, s. 233-235.
- [68] "MultiFab" 3D-prints a record 10 materials at once, no assembly required, 08/2015. MIT's Computer Science and Artificial Intelligence Laboratory. [WWW]. [Viitattu 28.8.2015]. Saatavissa: <https://www.csail.mit.edu/node/2545>
- [69] Chen, C., Erkal, J. L., Gross, B. C., Lockwood, S. Y., Spence, D. M., 2014. *Evaluation of 3D Printing and Its Potential Impact on Biotechnology and the Chemical Sciences*. Analytical Chemistry, 86, ACS Publications, s. 3240-3253.
- [70] Leszczynska, A., Pielichowski, K., 2008. *Application of thermal analysis methods for characterization of polymer/montmorillonite nanocomposites*. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, Vol. 93, s. 677-687.
- [71] Kühnlein, F., 2013. *Processing of Semi-Crystalline Thermoplastics by Selective Mask Sintering*. Institute; Technische Fakultät der Universität Erlangen-Nürnberg. Wissenschaftlicher Arbeitskreis Kunststofftechnik (WAK) / Kunststoffe.de
- [72] Hübner, U., John, H., Landers, R., Mülhaupt, R., Pfister, A., Schmelzeisen, R., 2002. *Fabrication of soft tissue engineering scaffolds by means of rapid prototyping techniques*. Journal of Materials Science, 37, s. 3107-3116.
- [73] Blackburn, R. S., Dehghani-Sani, A. A., Zhang, W., 2007. *Carbon based conductive polymer composites*. J. Mater. Sci., 42, s. 3408-3418.
- [74] Ausanio, G., Barone, A. C., Campana, C., Iannotti, V., Lanotte, L., Luponio, C., Pepe, G. P., 2006. *Giant resistivity change induced by strain in a composite of conducting particles in an elastomer matrix*. Sensors and Actuators A: Physical, Vol. 127, Iss. 1, s. 56-62.
- [75] Hou, Y. H., Yu, G., Zeng, H. M., Zhang, H. B., Zhang, M. Q., 1998. *Two-Step Percolation in Polymer Blends Filled with Carbon Black*. Macromolecules, 31, s. 6724-6726.
- [76] Burzynski, P., Czyzewski, J., Gawel, K., Meisner, J., 2009. *Rapid prototyping of electrically conductive components using 3D printing technology*. Journal of Materials Processing Technology, Vol. 209, Iss. 12-13, s. 5281-5285.
- [77] Davis, F. J., Mitchell, G. R., 2013. *Direct writing of conductive polymer tracks as part of an additive manufacturing process*. High Value Manufacturing: Advanced Research in Virtual and Rapid Prototyping, CRC Press, 650s.

- [78] Hutmacher, D. W., Ng, K. W., Schantz, T., Tan, K. C., Teoh, S. H., Zein, I., 2001. *Mechanical properties and cell cultural response of polycaprolactone scaffolds designed and fabricated via fused deposition modeling*. Journal of Biomedical Materials Research, Vol. 55, Iss. 2, s. 203-216.
- [79] Hutmacher, D. W., 2000. *Scaffolds in tissue engineering bone and cartilage*. Biomaterials, Vol. 21, Iss. 24, s. 2529-2543.
- [80] Lee, K. Y., Mooney, D. J., 2001. *Hydrogels for Tissue Engineering*. Chemical Reviews, Vol. 101, No. 7, s. 1869-1880.
- [81] Sigma-Aldrich. Boric acid. [WWW]. [Viitattu 16.8.2015]. Saatavissa:  
<http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/sial/b0394?lang=fi&region=FI>
- [82] Sigma-Aldrich. Carbon black. [WWW]. [Viitattu 29.4.2015]. Saatavissa:  
<http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/saj/051530?lang=fi&region=FI>
- [83] Sigma-Aldrich. Poly(vinyl alcohol). [WWW]. [Viitattu 29.4.2015]. Saatavissa:  
<http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/341584?lang=fi&region=FI&gclid=CILJxd3Pm8UCFcoGcwodPW0Ajg>